



# Elaboration et caractérisation d'absorbeurs sélectifs platine-alumine pour le solaire thermique à concentration à haute température

Carine Gremion

## ► To cite this version:

Carine Gremion. Elaboration et caractérisation d'absorbeurs sélectifs platine-alumine pour le solaire thermique à concentration à haute température. Autre. Ecole Centrale de Lyon, 2015. Français. NNT : 2015ECDL0043 . tel-01356745

**HAL Id: tel-01356745**

**<https://theses.hal.science/tel-01356745>**

Submitted on 26 Aug 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de l'Université de Lyon

Délivrée par l'École Centrale de Lyon

Spécialité : Solaire thermique

Soutenue publiquement le 10 décembre 2015

par

**Mlle Carine GREMION**

Préparée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon et au CEA Liten à Grenoble

# Élaboration et caractérisation d'absorbeurs sélectifs platine-alumine pour le solaire thermique à concentration à haute température

École Doctorale Électronique, Électrotechnique, Automatique

---

## Composition du jury :

M. Alain Billard, en qualité de Président

M. Frédéric Sanchette, en qualité de Rapporteur

M. Laurent Thomas, en qualité de Rapporteur

M. Christian Seassal, en qualité de Directeur de thèse

M. Emmanuel Drouard, en qualité de Co-directeur de thèse

M. Cédric Ducros, en qualité de Co-directeur de thèse



## Résumé :

Le développement de nouveaux matériaux pour les absorbeurs sélectifs pour le solaire thermique à concentration est une étape importante dans le déploiement des énergies renouvelables. La température actuelle de fonctionnement de ces absorbeurs (autour de 450°C) doit être augmentée jusqu'à 650°C ou plus, pour rendre cette technologie rentable. Dans ce but, de nouveaux matériaux pour les absorbeurs solaires doivent être développés, pour résister à ces températures sur le long terme, sans dégradation de leurs propriétés d'absorption. Les matériaux composites en couches minces sont des alternatives prometteuses aux matériaux existants, particulièrement les multicouches platine-alumine qui présentent une grande résistance en température et à l'oxydation.

Le sujet de cette thèse a pour but de développer un matériau présentant une bonne absorption de l'énergie solaire et d'étudier les mécanismes de vieillissement qui interviennent dans ce matériau à haute température (650°C) sous air. Pour cela, nous nous sommes donc intéressés aux composites de platine et d'alumine. L'utilisation de simulations numériques a permis de développer une structure dont les propriétés optiques ont été optimisées. Ces structures ont ensuite été réalisées par pulvérisation cathodique magnétron et leurs propriétés optiques mesurées pour vérifier la sélectivité des absorbeurs obtenus. Des valeurs d'absorption de  $\alpha=0.95$  et d'émissivité de  $\epsilon=0.18$  ont été obtenues. Par la suite, notre étude a porté sur les différents mécanismes qui interviennent lors du vieillissement, notamment l'impact du substrat, et les parades pouvant être mises en place pour ralentir ce vieillissement.

## Abstract:

Developing new absorber material for solar thermal power is a key step in the enhancement of renewable energies. The current working temperature of the absorber in power plant is too low (450°C) and must be raised to at least 650°C to enhance the yield of the plant. New absorber materials must be developed, to resist such high temperatures for many years, without losing their optical selectivity. Multilayer composite materials show promising results, especially platinum-alumina multilayer because of their good thermal stability.

The aim of this PhD was to develop an absorber presenting a good solar absorption and to study the degradation mechanisms taking place during the aging at 650°C in air. Therefore, we studied the platinum-alumina multilayer. We used optical simulation to optimize the structure of our absorber. Then we realized these structures by magnetron sputtering and we performed optical characterizations to verify the optical selectivity. Values of absorption and emissivity of  $\alpha=0.95$  and  $\epsilon=0.18$  were obtained. At that point, we performed aging tests on our absorbers to study the degradation mechanisms taking place during aging at 650°C and to find ways to avoid those degradations in future applications.



# Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement tous les membres de mon jury, MM. Laurent Thomas, Frédéric Sanchette et Alain Billard, d'avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse et de s'être déplacés pour ma soutenance. Je remercie aussi mon Directeur de thèse, M. Christian Seassal, ainsi que mes deux co-encadrants MM. Cédric Ducros et Emmanuel Drouard pour toute l'aide et les bons conseils qu'ils ont pu me prodiguer durant ces trois ans. Ma gratitude va également au CEA-Liten, qui a financé ce travail de thèse et particulièrement à M. Emmanuel Ollier, chef du laboratoire LRME qui m'a accueillie pendant ces trois années.

Je tiens à remercier également toute l'équipe de l'ancien LCCE, ainsi que les équipes des actuels LRME et LSN avec qui j'ai eu la chance de travailler et qui m'ont soutenue dans les moments difficiles. Je pense en particulier à Viviane et Michel dont l'aide avec la capricieuse DimUp m'a été précieuse et sans qui je n'aurais pas pu réaliser tous mes dépôts. Mes remerciements vont aussi à Géraldine, pour les mesures spectro qu'elle m'a aidé à réaliser ainsi qu'à Helga pour sa patience et le temps passé à me former sur les logiciels de simulation.

Merci également à Nathalie pour les longues heures passées à se geler devant le TEM pour obtenir ces magnifiques images, qui m'ont permis de comprendre les mécanismes de vieillissement de nos absorbeurs. De même, je remercie Arnaud et Carole pour les profils GDS que je n'aurais pas pu obtenir sans eux.

Un grand merci à tous mes voisins de bureau successifs pour les bons moments partagés, que ce soit sur quelques semaines ou sur une année complète. Mention spéciale à Olivier T et Olivier D qui m'ont tous les deux supportée pendant un an. Ma gratitude va également à Koku pour toutes les pauses chocolat chaud passées à refaire le monde et pour sa patience à m'expliquer des notions d'optique et de physique absconses.

Merci à l'association AITAP et à tous ses membres pour les nombreuses activités et les bons moments passés ensemble (en particulier l'inoubliable voyage à San Francisco).

Je remercie également ma famille et mes amis, qu'ils soient du CEA ou non, pour leur soutien, particulièrement pendant les longs mois de rédaction. Enfin, merci aux glaciers de la place Grenette et au Chocolat pour m'avoir permis de tenir pendant l'épreuve de rédaction, et surtout merci à celles qui ont partagé les glaces et le chocolat pour les fous-rires salvateurs.



# Table des matières

Introduction.....	1
1. Chapitre 1 : Solaire thermique à concentration .....	5
1.1 Généralités sur le solaire thermique à concentration.....	5
1.1.1 Principe de fonctionnement .....	5
1.1.2 Les différents types de centrales CSP .....	12
1.2 Différents types d'absorbeurs sélectifs .....	16
1.2.1 Les absorbeurs intrinsèques .....	17
1.2.2 Les absorbeurs tandem métal – semi-conducteur .....	17
1.2.3 Les absorbeurs de type corps noir .....	18
1.2.4 Les absorbeurs à surface texturée .....	18
1.2.5 Les absorbeurs multicouches .....	19
1.2.6 Les absorbeurs composite métal-diélectrique.....	21
1.3 Conclusion.....	26
2 Chapitre 2 : Techniques d'élaboration et méthodes de caractérisation des absorbeurs platine-alumine.....	29
2.1 Simulation .....	29
2.2 Procédés de dépôt.....	34
2.2.1 Théorie .....	34
2.2.2 Effet magnétron .....	38
2.2.3 Dépôt de composés isolants .....	38
2.2.4 Description de l'équipement .....	40
2.3 Méthodes de caractérisations .....	41
2.3.1 DRX.....	41
2.3.2 TEM.....	42
2.3.3 GDS.....	44
2.3.4 Mesures optiques .....	45
2.4 Vieillissement.....	48



3	Chapitre 3 : Développement du procédé de dépôt et caractérisation des couches unitaires	51
3.1	Développement du procédé de dépôt et caractérisation de l'alumine.....	51
3.2	Développement du procédé de dépôt et caractérisation du platine.....	56
3.3	Conclusion.....	66
4	Chapitre 4 : Élaboration, caractérisation et étude du vieillissement des absorbeurs multicouches.....	67
4.1	Définition de la structure des absorbeurs par simulations numériques .....	67
4.1.1	Choix de la cible de réflectivité.....	68
4.1.2	Optimisation du nombre de couches .....	71
4.1.3	Optimisation des épaisseurs pour chaque réflecteur .....	73
4.2	Élaboration .....	74
4.3	Étude de la compatibilité des structures multicouches réalisées avec l'application au CSP à haute température.....	76
4.3.1	Étude de la sélectivité optique des absorbeurs.....	76
4.3.2	Étude du vieillissement des absorbeurs à 650°C.....	81
4.4	Conclusion.....	96
5	Conclusion et perspectives .....	99
	Bibliographie.....	101
	Liste des Figures .....	111
	Liste des Tableaux.....	115

# Introduction

Le soleil fascine les hommes depuis toujours. Des écrits et représentations en attestent dès l'Antiquité. Malgré leur compréhension rudimentaire, ils ont toujours été conscients de sa puissance, comme en témoigne la légende des puissants miroirs d'Archimède mettant le feu aux bateaux romains attaquant Syracuse. Des expérimentations pour capter et utiliser cette puissance ont été menées, des simples cadrans solaires aux fours solaires [1]. La raréfaction des énergies fossiles a amené les hommes, dès les années 1970, à concevoir des techniques de plus en plus efficaces pour capter cette énergie inépuisable.

Parmi ces techniques, le solaire thermique à concentration (CSP pour *concentrated solar power*) est une alternative complémentaire à l'énergie photovoltaïque. Les avantages et les inconvénients du CSP et du photovoltaïque sont différents, et leur champs d'application sont complémentaires. Le CSP utilise l'absorption de l'énergie solaire par un matériau spécialement conçu, qui transmet cette énergie à un fluide caloporteur sous forme de chaleur. Cette chaleur peut ensuite être utilisée pour chauffer des bâtiments, pour des procédés industriels à hautes températures ou convertie en électricité. Réellement développé dans les années 1970, à la suite du choc pétrolier, le CSP a surtout émergé aux États-Unis et en Espagne, avant d'être progressivement délaissé avec la diminution du prix du baril de pétrole. Depuis les années 2000 et la prise de conscience écologique, le CSP connaît un regain d'intérêt de la part des laboratoires et des entreprises de l'énergie. Même si quelques centrales fonctionnant sur ce principe existent, il reste assez peu développé. Il présente pourtant de nombreux avantages, comme la possibilité de stocker l'énergie obtenue sous forme de chaleur. Cela permet de continuer la production d'énergie en dehors des périodes d'ensoleillement.

Mais le CSP a aussi des défauts, qui doivent être surmontés pour permettre le développement de cette source d'énergie renouvelable. En 2015, les matériaux utilisés dans la majorité des centrales en fonctionnement ne permettent pas de travailler à des températures supérieures à 400 ou 500 °C [2–5]. Or, la production d'électricité à partir de cette technique se fait via une machine thermique fonctionnant selon un cycle de Carnot dégradé, ce qui nécessite une grande différence de température entre la source froide (l'air ambiant) et la source chaude (le fluide caloporteur qui circule dans la centrale). Il faut donc maximiser la température de fonctionnement de la centrale, en développant des matériaux capables de résister dans ces conditions sur le long terme, idéalement entre 20 et 30 ans. Pour augmenter le rendement des centrales, les matériaux absorbants utilisés, aussi appelés absorbeurs, doivent supporter des

températures supérieures à 650°C [6]. Pour permettre une large utilisation du CSP, il faut aussi s'affranchir du conditionnement sous vide des matériaux absorbants actuellement utilisé, qui complique le procédé de fabrication et la maintenance des centrales et augmente les coûts de production. Pour cela, il faut développer des matériaux qui résistent à la corrosion et à l'oxydation aux températures visées (650°C) et sur le très long terme (plus de 20 ans). Ces matériaux doivent aussi répondre à des spécificités optiques, pour absorber efficacement l'énergie solaire et engendrer le moins de perte possible.

Cette thèse a pour but de développer un absorbeur présentant les propriétés optiques nécessaires à l'absorption de l'énergie solaire. Cet absorbeur doit aussi posséder une bonne résistance à l'oxydation à des températures de plus de 650°C et sur des durées supérieures à 20 ans. L'étude porte sur les composites platine-alumine, en raison des bonnes propriétés de sélectivité optique de ces matériaux et de leur résistance à haute température. La première étape a été la mise au point d'un procédé de dépôt pour la réalisation de ces composites et la caractérisation des dépôts réalisés. La structure de l'absorbeur a ensuite été optimisée grâce à des simulations numériques. Cette optimisation a permis de maximiser l'absorption et de minimiser l'émissivité de l'absorbeur. La dernière partie concerne l'évolution de l'absorbeur lors de vieillissements à 650°C. Un intérêt particulier a été accordé à l'impact de la couche de réflecteur infrarouge et du substrat sur ce vieillissement.

Le présent manuscrit de thèse se découpe en quatre chapitres.

Le premier chapitre présentera le fonctionnement général d'une centrale CSP ainsi que les principaux types de centrales existants. Une autre partie détaillera les différents types d'absorbeurs sélectifs existants et les avantages et les faiblesses de chacun d'entre eux.

Un deuxième chapitre s'attachera à décrire les méthodes employées durant ce travail de thèse, que ce soient les méthodes de simulations, les techniques de dépôt ou les outils d'analyses et de caractérisations.

Le troisième chapitre traitera du développement des procédés de dépôt et de l'étude des propriétés optiques et microstructurales des couches unitaires. Une étude du vieillissement à 650°C de ces couches sera réalisée pour vérifier leur stabilité en température.

Le quatrième chapitre sera dédié à l'étude des absorbeurs. Une première partie traitera de l'apport de la simulation pour la conception des structures multicouches et l'optimisation de leurs propriétés optiques. L'élaboration des absorbeurs multicouches sera ensuite décrite. Enfin, la dernière partie s'intéressera à l'étude de la sélectivité et de la stabilité en température des absorbeurs développés. L'impact du réflecteur infrarouge sur la stabilité des absorbeurs sera

abordé. Les conséquences du choix du substrat, essentielles pour l'industrialisation éventuelle d'une telle solution, seront aussi étudiées et des solutions pour améliorer la stabilité des absorbeurs seront proposées.



# 1. Chapitre 1 : Solaire thermique à concentration

Depuis longtemps, l'homme utilise l'énergie solaire comme source de chaleur. Une des premières expériences documentées dans ce domaine a été réalisée à la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle par Antoine de Lavoisier, qui a construit, à l'aide d'une lentille, un four solaire permettant d'atteindre une température de 1800°C [7]. Le premier dispositif connu, produisant du travail mécanique à partir de vapeur produite par énergie solaire, fut inventé par Augustin Mouchot, en 1866 [8]. Le premier brevet pour un concentrateur solaire a été déposé par Alessandro Battaglia, en 1886. Par la suite, le solaire thermique a été employé pour de nombreuses applications, comme l'irrigation ou la réfrigération, jusqu'à la construction de la première centrale moderne, par l'italien Giovanni Francia, en 1968 [9]. Depuis, les centrales sont devenues de plus en plus performantes et les technologies utilisées se sont diversifiées [10].

Ce chapitre présentera d'abord le principe de fonctionnement du solaire thermique à concentration (CSP pour *concentrated solar power*), avec les principaux paramètres qui entrent en jeu et leur importance relative. Les différents types de centrales exploitant ce principe seront ensuite décrits. Dans un second temps, les différentes approches existantes pour réaliser la fonction d'absorption sélective nécessaire au fonctionnement des centrales CSP seront détaillées. Les avantages et les points faibles de chaque type de revêtement absorbeur seront abordés, pour en venir à ce qui doit être amélioré pour une exploitation efficace du solaire thermique et enfin à ce que peut apporter cette étude.

## 1.1 Généralités sur le solaire thermique à concentration

### 1.1.1 Principe de fonctionnement

Le principe du solaire thermique à concentration repose sur la conversion de l'énergie solaire en chaleur, puis de cette chaleur en électricité. Pour cela, il est nécessaire d'avoir une surface qui absorbe l'énergie solaire en contact avec un fluide caloporteur, qui collecte et transporte l'énergie absorbée sous forme de chaleur. La chaleur du fluide peut ensuite être utilisée pour chauffer des bâtiments, apporter de l'énergie calorifique à des procédés industriels, produire de l'électricité ou être stockée en vue d'une utilisation ultérieure, par exemple quand l'énergie solaire absorbée ne sera plus suffisante. Cette étude portera plus particulièrement sur l'application de cette technologie pour la production d'électricité.

Les différents types de centrales solaires thermiques fonctionnent tous selon un même principe de base. Un schéma expliquant le fonctionnement d'une centrale à miroirs cylindro-paraboliques est présenté sur la Figure 1.1, mais le principe reste le même, à quelques détails près, pour tous les types de centrales. Tout d'abord, des miroirs sont utilisés pour concentrer l'énergie solaire sur la surface absorbante. Le ratio entre l'énergie concentrée par le miroir et l'énergie solaire incidente est appelé facteur de concentration. Ici, les miroirs ont une forme cylindro-parabolique et l'énergie est concentrée sur des tubes dont la surface est recouverte d'un revêtement absorbant, mais il existe d'autres formes de miroirs et de surfaces absorbantes, qui seront décrites plus loin avec les différents types de centrales.

Le fluide caloporteur circule dans les tubes pour collecter l'énergie absorbée. Ce fluide peut ensuite être dirigé vers deux modules différents : un module de stockage isotherme ou un module qui fera la conversion de l'énergie thermique en électricité. Dans l'exemple de la Figure 1.1, le fluide caloporteur n'est pas directement utilisé pour actionner la turbine et le générateur. Sa chaleur est transmise à un autre fluide, probablement un sel fondu, qui sert d'intermédiaire. Cette séparation permet une plus grande flexibilité, en ayant un fluide optimisé pour la collecte de la chaleur et un autre permettant un meilleur rendement de conversion de la chaleur en électricité. Une fois refroidi après extraction de la chaleur, le fluide caloporteur est réinjecté dans le circuit du collecteur d'énergie solaire et commence un nouveau cycle. La température de fonctionnement est définie comme la température du fluide caloporteur à la sortie du champ de miroirs.

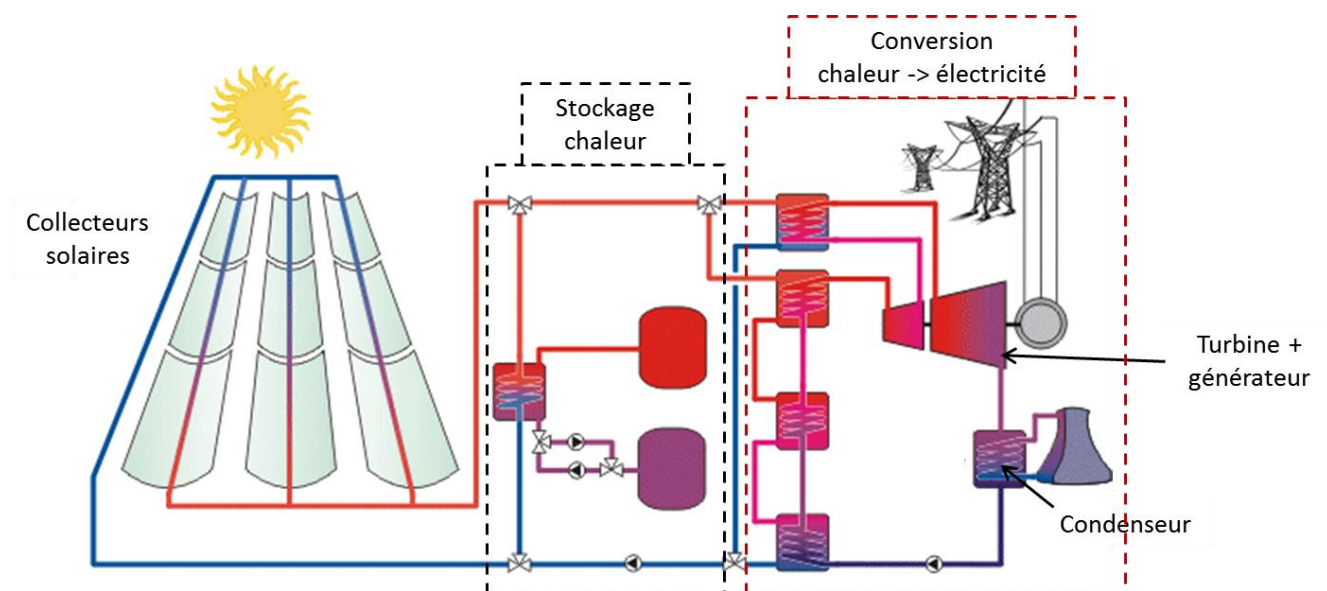


Figure 1.1 Schéma général du fonctionnement d'une centrale CSP. Source : DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt).

La Figure 1.2 présente le schéma en coupe d'un tube utilisé par exemple dans les centrales à miroirs cylindro-paraboliques. Le système se compose d'un tube métallique, le plus souvent en acier, recouvert d'un revêtement absorbant, aussi appelé absorbeur sélectif. Ce tube métallique est entouré d'un tube en verre, qui permet de maintenir le revêtement absorbant sous vide ou sous atmosphère contrôlée pour éviter une dégradation du revêtement au contact de l'air. Ce tube a aussi pour but de limiter les pertes de chaleur par convection.

Ce schéma présente aussi les flux d'énergie absorbés et perdus par le système. À gauche, le faisceau incident représente l'énergie solaire concentrée par les miroirs qui arrive sur le tube. À ce stade, des pertes sont induites par la réflexion de la lumière sur le tube protecteur et sur la surface absorbante, bien que des revêtements antireflets soient utilisés pour réduire ces pertes. L'énergie solaire restante est alors absorbée et transmise au fluide caloporteur par conduction. Une partie de cette énergie est réémise sous forme de rayonnement infrarouge. Du fait de la présence du tube protecteur, les pertes par convection sont limitées.

Le revêtement absorbant joue un rôle clé dans l'augmentation du rendement du système CSP. L'absorbeur sélectif doit être conçu de façon à maximiser l'absorption de l'énergie incidente et minimiser les pertes radiatives dans l'infrarouge.

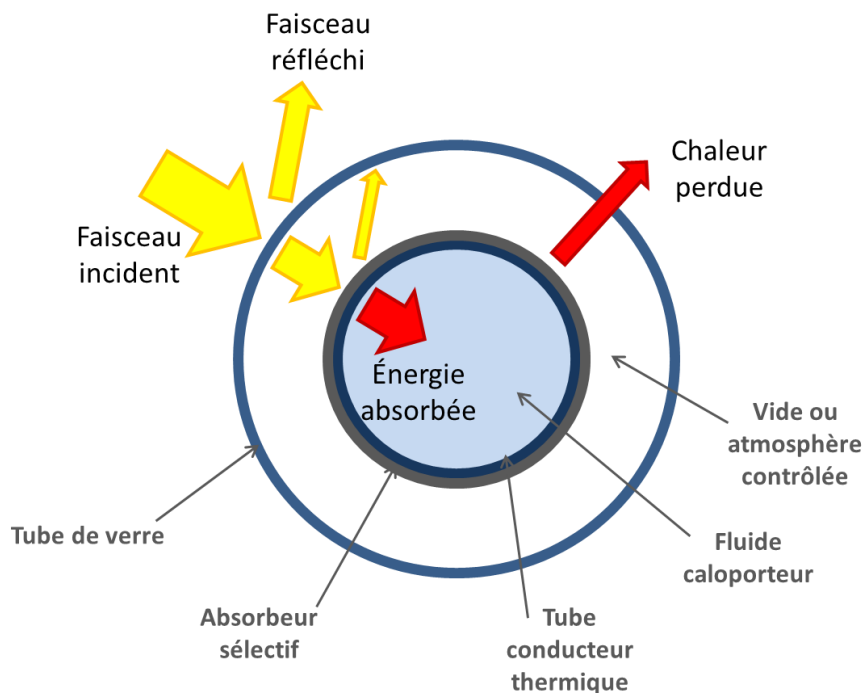


Figure 1.2 Schéma du principe de fonctionnement d'un absorbeur tubulaire.

Pour cela, un absorbeur doit avoir une absorption, notée  $\alpha$ , maximum sur le spectre solaire et une émissivité, notée  $\epsilon$ , la plus proche de 0 dans l'infrarouge, comme schématisé sur la



Figure 1.3, qui représente les performances spectrales d'un absorbeur idéal (courbe bleue). La longueur d'onde à laquelle se fait la transition doit être déterminée en fonction de la température de fonctionnement du système, qui a une influence sur la position en longueur d'onde du spectre d'émission du corps noir. La position de la longueur d'onde de coupure doit donc être optimisée pour obtenir à une température donnée une forte absorption dans le visible et une faible émissivité dans l'infrarouge.

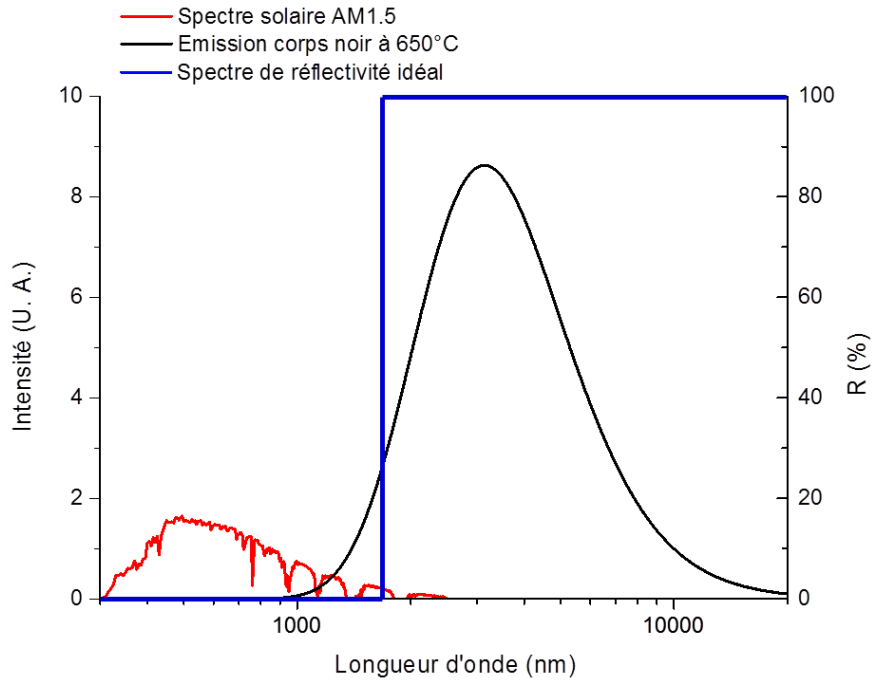


Figure 1.3 Performances spectrales d'un absorbeur idéal pour une température de 650°C.

La performance d'un système CSP est conditionnée par l'absorption et l'émissivité de l'absorbeur, mais aussi par d'autres paramètres, notamment liés à l'efficacité de conversion de l'énergie solaire en énergie thermique, puis de l'énergie thermique en électricité. En prenant en compte tous ces facteurs, l'efficacité d'un système CSP peut se calculer comme suit [11] :

$$\eta_{systeme} = \eta_{optique} * \eta_{thermique} \quad (1-1)$$

Détaillons d'abord le calcul de  $\eta_{optique}$  :

$$\eta_{optique} = \frac{Q_{abs} - Q_{perte}}{Q_{incident}} \quad (1-2)$$

où  $Q_{incident}$  est le flux solaire incident,  $Q_{abs}$  et  $Q_{perte}$  sont respectivement les flux absorbé et réémis radiativement par l'absorbeur et sont définis par les équations suivantes.

$$Q_{incident} = I * C * A \quad (1-3)$$

$$Q_{abs} = Q_{incident} * \alpha \quad (1-4)$$

$$Q_{perte} = A * \varepsilon * \sigma * T_c^4 \quad (1-5)$$

où  $I$  est l'intégrale de l'énergie solaire ayant traversé une fois et demie l'atmosphère terrestre donnée en Watt par mètre carré,  $C$  est le facteur de concentration de l'énergie solaire,  $A$  est la surface de collecte de l'absorbeur en mètre carré,  $\alpha$  est l'absorption,  $\varepsilon$  est l'émissivité,  $\sigma$  est la constante de Stefan-Boltzmann ( $5.67.10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ ) et  $T_c$  la température de fonctionnement en Kelvin. Le calcul de  $Q_{perte}$  est réalisé en faisant l'hypothèse que toutes les pertes sont de nature radiative.

Le calcul de l'absorption et de l'émissivité se fait via les équations ci-dessous en supposant que la transmission est nulle [12] :

$$\alpha = \frac{\int_0^{+\infty} (1 - R) * I_{sol} * d\lambda}{\int_0^{+\infty} I_{sol} * d\lambda} \quad (1-6)$$

$$\varepsilon = \frac{\int_0^{+\infty} (1 - R) * I_\lambda * d\lambda}{\int_0^{+\infty} I_\lambda * d\lambda} \quad (1-7)$$

où  $R$  est la réflectivité,  $\lambda$  la longueur d'onde en mètre,  $I_{sol}$  l'énergie solaire en fonction de la longueur d'onde en Watt par mètre carré par nanomètre et  $I_\lambda$  l'énergie émise par le corps noir en fonction de la longueur d'onde pour une température donnée en Watt par mètre carré par micromètre, comme présenté sur la Figure 1.3.

Donc, en remplaçant  $Q_{incident}$ ,  $Q_{abs}$  et  $Q_{perte}$  par leur valeur dans l'équation (1-2), on obtient l'équation suivante :

$$\eta_{optique} = \frac{IC\alpha - \varepsilon \sigma T_c^4}{IC} \quad (1-8)$$

L'équation (1-8) montre que le rendement optique augmente quand l'absorption et le facteur de concentration augmentent. Plus la température sera élevée et plus l'émissivité aura un impact sur le rendement optique. L'importance de l'émissivité augmente donc avec la température.

Développons maintenant le calcul de l'efficacité thermique [13]. Pour cela, considérons que la conversion de la chaleur en travail se fait via un cycle de Carnot dégradé. En effet, le cycle de Carnot étant un cycle réversible, sans phénomènes dissipatifs, les cycles réels ont forcément une efficacité plus faible que celle du cycle théorique. Pour simplifier le calcul, il peut être admis que l'efficacité réelle est égale à l'efficacité du cycle de Carnot, multipliée par un coefficient  $k$

dont la valeur est comprise entre 0 et 1. Dans le cas des applications CSP, ce facteur peut être considéré égal à 0.75 [14]. L'efficacité thermique dépend beaucoup du type de cycle thermodynamique utilisé pour la conversion de la chaleur en électricité [6].

L'efficacité thermique se calcule donc comme suit :

$$\eta_{thermique} = \eta_{Carnot} * k \quad (1-9)$$

Avec le rendement de Carnot défini comme :

$$\eta_{Carnot} = \frac{\text{Energie produite}}{\text{Energie fournie}} \quad (1-10)$$

Ce qui donne, traduit en équation :

$$\eta_{Carnot} = \frac{-W}{Q_c} \quad (1-11)$$

avec  $W$  le travail produit et  $Q_c$  le transfert thermique vers la source chaude en Joules.

Le premier principe de la thermodynamique permet d'établir que :

$$-W = Q_c + Q_f \quad (1-12)$$

avec  $Q_f$  le transfert thermique vers la source froide, ce qui donne, en remplaçant  $W$  dans l'équation (1-11) :

$$\eta_{Carnot} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} \quad (1-13)$$

Or, d'après le second principe de la thermodynamique, il est possible d'écrire :

$$\frac{Q_f}{Q_c} = - \frac{T_f}{T_c} \quad (1-14)$$

où  $T_f$  est la température de la source froide et  $T_c$  celle de la source chaude, ce qui donne pour le rendement de Carnot :

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (1-15)$$

Le rendement thermique peut donc s'exprimer comme suit :

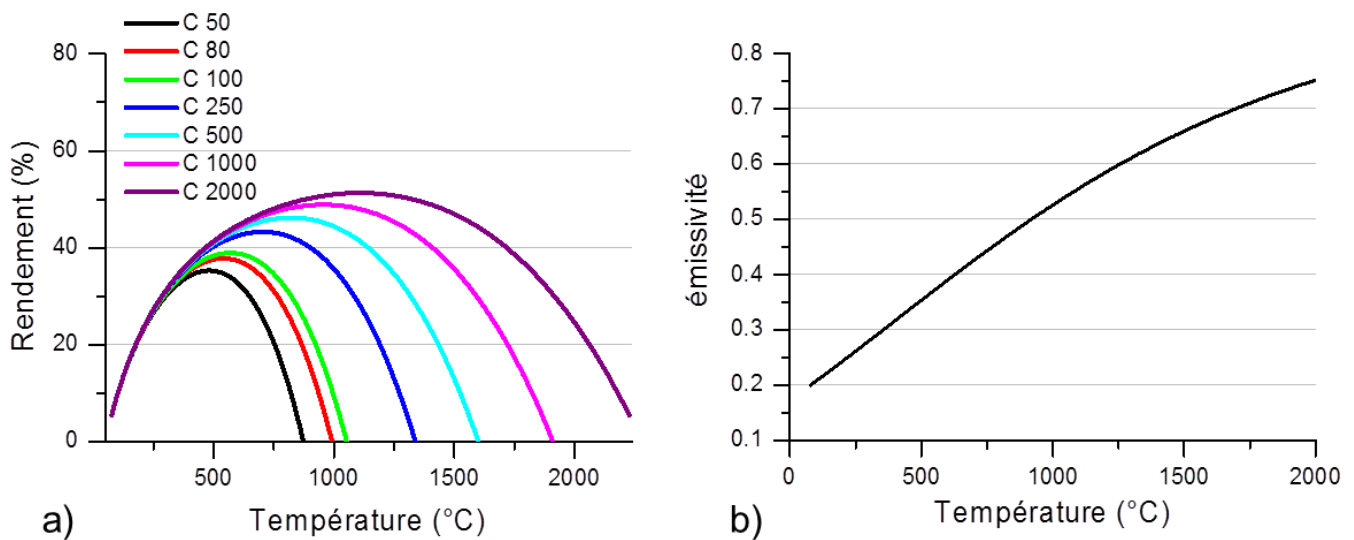
$$\eta_{Thermique} = \left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right) * k \quad (1-16)$$

Le rendement global du système s'écrit alors :

$$\eta_{Système} = \left(\alpha - \frac{\varepsilon \sigma T_c^4}{IC}\right) * \left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right) * k \quad (1-17)$$

La température optimale de fonctionnement s'obtient en traçant l'évolution du rendement en fonction de la température et en cherchant la température qui correspond au maximum de la courbe. Cette température optimale dépend aussi du facteur de concentration, ainsi que de l'absorption et de l'émissivité de l'absorbeur.

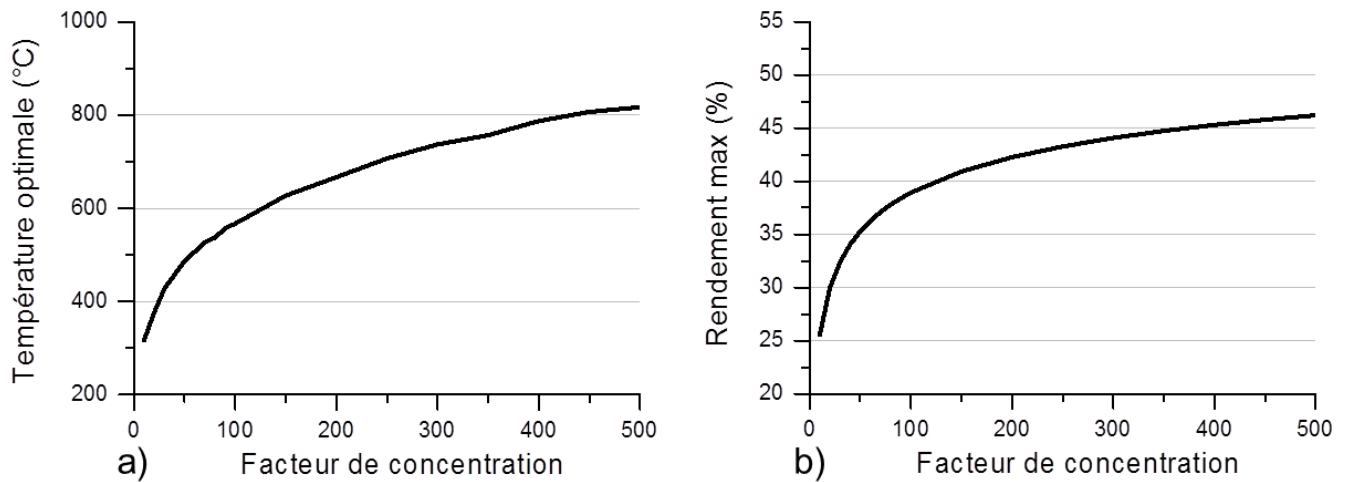
La Figure 1.4-a montre un exemple de calcul du rendement en fonction de la température pour différents facteurs de concentration. Pour ce calcul, la température froide est de 323 K (50°C), l'énergie solaire incidente est de  $1000 \text{ W/m}^2$  et la constante de Stefan-Boltzmann est de  $5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ . L'absorption a été fixée à 0.95 et l'émissivité a été calculée à partir d'un spectre de réflectivité et varie en fonction de la température (cf Figure 1.4-b). Cette figure montre qu'augmenter le facteur de concentration permet d'augmenter le rendement, à condition d'augmenter aussi la température de fonctionnement.



**Figure 1.4 Évolution du rendement en fonction de la température pour différents facteurs de concentration (a) et évolution de l'émissivité en fonction de la température (b).**

Les courbes de la Figure 1.5 montrent l'évolution de la température optimale et du rendement maximum en fonction du facteur de concentration. La Figure 1.5-a montre que la température optimale de fonctionnement augmente rapidement avec le facteur de concentration pour les valeurs de facteur de concentration inférieures à 500, puis la température optimale évolue plus lentement pour les valeurs de facteurs de concentration supérieures. La Figure 1.5-b présente l'évolution du rendement maximum en fonction du facteur de concentration. Cette figure montre que le rendement tend à se stabiliser pour les grands facteurs de concentration, vers une valeur de 45 %. Les résultats présentés sur ces deux figures montrent qu'il n'est pas nécessaire d'augmenter à l'infini le facteur de concentration, puisque le rendement maximum

n'augmente presque plus au-delà d'un facteur de concentration de 500. Pour ce facteur de concentration, la température de fonctionnement optimale est de 800°C.



**Figure 1.5 Évolution de la température optimale (a) et du rendement maximum (b) en fonction du facteur de concentration.**

Pour les systèmes à miroirs cylindro-paraboliques, qui sont les plus utilisés pour les centrales actuellement, les facteurs de concentration varient entre 70 et 80 [15]. Par exemple, pour un absorbeur avec une absorption de  $\alpha=0.95$ , une émissivité à 100°C de  $\varepsilon_{100}=0.20$  et un facteur de concentration de  $C=80$ , la température optimale est de  $T_{opt}=537^{\circ}\text{C}$ , pour un rendement de 38 %, alors que la température de fonctionnement réelle est généralement de l'ordre de 400 à 500°C [2,4,5,15]. En augmentant le facteur de concentration, ne serait-ce que jusqu'à 200, le rendement passerait à 42 %, pour une température optimale de 650°C. C'est cet ordre de grandeur de température qui est actuellement visé par les industriels du secteur [16].

Un autre défi du CSP est, à terme, de se passer du conditionnement sous vide ou sous atmosphère contrôlée des tubes. En effet, ce conditionnement augmente la complexité du système et donc les coûts de fabrication et d'entretien des tubes. Un système de pompage doit être mis en place pour assurer le maintien du vide protecteur. Tous ces facteurs réduisent la rentabilité des centrales. Il est donc important de développer des matériaux pouvant supporter le contact de l'air aux hautes températures nécessaires au fonctionnement optimal des centrales.

Le but de cette étude sera justement de développer des matériaux qui résistent à des températures de 650°C sans nécessiter un conditionnement sous vide.

### 1.1.2 Les différents types de centrales CSP

Si le principe du CSP, produire de la chaleur via la collecte d'énergie solaire, reste le même, différents modèles de centrales existent. Ils peuvent être regroupés en quatre types :

centrales à miroirs cylindro-paraboliques, tours solaires, Stirling Dish et centrales à miroirs de Fresnel. Cette sous-partie présentera les principales caractéristiques de chaque type de centrales.

#### **1.1.2.1 Centrales à miroirs cylindro-paraboliques**

Ce type de centrales est constitué de rangées de miroirs paraboliques, qui concentrent la lumière sur un tube où circule un fluide caloporteur. Ce tube métallique est recouvert d'un revêtement absorbant qui est protégé par un tube en verre. L'espace entre le tube en verre et le tube métallique est maintenu sous vide pour éviter la dégradation de l'absorbeur en présence notamment d'oxygène et pour limiter les pertes thermiques par convection. Les fluides caloporteurs utilisés peuvent être de l'eau pour les basses températures, des huiles synthétiques ou des sels fondus pour les applications à hautes températures. Les sels fondus sont intéressants car ils possèdent une bonne inertie thermique qui permet de stocker la chaleur. Ils permettent aussi un fonctionnement des centrales entre 550 et 650°C, contre maximum 400°C pour les huiles synthétiques. Un exemple de ce type de centrales est présenté sur la Figure 1.6. Les miroirs sont souvent orientés selon un axe nord-sud et suivent le déplacement du soleil au cours de la journée.



**Figure 1.6 Photographie de collecteurs à miroirs cylindro-paraboliques. Source : Schott.**

Ce type de centrales est le plus répandu à l'heure actuelle, particulièrement en Espagne et aux États Unis. Les températures de fonctionnement de ce genre de centrales varient entre 350 et 550°C, avec des facteurs de concentration allant jusqu'à 80 [15].

#### **1.1.2.2 Centrales à réflecteurs de Fresnel linéaires**

Le principe d'un réflecteur de Fresnel linéaire est semblable à celui des miroirs cylindro-paraboliques, dans le sens où des miroirs sont utilisés pour concentrer la lumière sur un tube contenant un fluide caloporteur. Mais dans le cas du réflecteur de Fresnel linéaire, le tube est

fixe et les miroirs sont en forme de lamelles orientables pour suivre le déplacement du soleil, comme illustré par la Figure 1.7.



**Figure 1.7 Photographie d'un réflecteur de Fresnel linéaire. Crédit : DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt).**

Les facteurs de concentration pour ce type de systèmes atteignent des valeurs de 60, pour des températures de fonctionnement autour de  $390^{\circ}\text{C}$ , ce qui est assez proche des performances des miroirs cylindro-paraboliques [15].

### **1.1.2.3 Tours solaires**

Ce type de centrales est constitué d'une tour, au sommet de laquelle se trouve un collecteur, entourée de miroirs mobiles, appelés héliostats, qui concentrent la lumière sur le collecteur. Les miroirs mobiles sont montés sur des traqueurs, qui permettent de suivre le déplacement du soleil dans la journée, pour garder la lumière focalisée au sommet de la tour. Le fluide caloporteur employé peut être de l'eau, de l'air ou des sels fondus si un stockage de chaleur est prévu pour alimenter la centrale en dehors des heures d'ensoleillement. Selon le fluide caloporteur utilisé, la structure du collecteur peut être différente. Il peut s'agir de tubes comme dans les centrales à miroirs cylindro-paraboliques ou d'un échangeur poreux en matériau absorbant, dans lequel circule de l'air. Un exemple de ce type de centrales est présenté sur la Figure 1.8.

La température de travail dans les centrales à tour solaire peut monter jusqu'à  $1100^{\circ}\text{C}$  et les facteurs de concentration peuvent être supérieurs à 1000 soleils.





**Figure 1.8 Photographie d'une centrale à tour. Source : Abengoa.**

L'un des avantages de ce type de centrales est la taille réduite du collecteur, qui fait quelques mètres carrés, comparé aux kilomètres de tubes utilisés dans les centrales à miroirs cylindro-paraboliques. Cette surface réduite permet d'utiliser des matériaux absorbants plus onéreux ou des procédés de fabrication plus complexes mais qui permettent de résister à des températures plus élevées.

#### **1.1.2.4 Stirling dish**

Les Stirling dish se présentent sous la forme d'un miroir parabolique, qui concentre les rayons solaires en un point, où est placé un collecteur. Ce collecteur est généralement couplé à un moteur de Stirling, qui permet de produire du travail grâce à la dilatation d'un gaz chaud et sa compression lors de son refroidissement. Chaque parabole est montée sur un traqueur qui permet de l'orienter pour suivre la course du soleil au cours de la journée, comme le montre la Figure 1.9.





Figure 1.9 Photographie de six Stirling dish. Crédit : Wolfgang Reinalter.

Les Stirling dish présentent un facteur de concentration supérieur à 1300 soleils et permettent de monter à des températures de l'ordre de 700°C [15]. Ce sont les systèmes qui permettent d'obtenir le meilleur rendement de conversion de l'énergie solaire en travail, mais la puissance fournie par chaque parabole reste assez faible, comparée aux tours solaires ou aux miroirs cylindro-paraboliques. Ce type de système serait plus adapté pour des petites productions d'énergie locales que pour la construction de centrales.

Toutes ces centrales fonctionnent selon un principe commun, qui nécessite un revêtement absorbant, qui sera appelé par la suite absorbeur sélectif. Cet absorbeur sélectif doit présenter des propriétés optiques permettant une forte absorption de l'énergie solaire dans le visible et une faible émissivité dans l'infrarouge pour réduire les pertes radiatives. Il doit pouvoir supporter des températures élevées, supérieures à 650°C, sans s'oxyder ni se détériorer à l'air ambiant pour des durées supérieures à 20 ans [3], pour pouvoir maximiser les rendements des centrales CSP.

Dans le paragraphe suivant, les principaux types d'absorbeurs existant seront présentés, ainsi que les avantages et les limites de chacune de ces approches. Cette étude permettra de mettre en évidence les différentes voies d'amélioration possibles pour les futurs absorbeurs.

## 1.2 Différents types d'absorbeurs sélectifs

Il existe différents types d'absorbeurs sélectifs, dont le fonctionnement est basé sur différents principes physiques. La Figure 1.10 résume les principaux types d'absorbeurs, qui vont être détaillés par la suite.

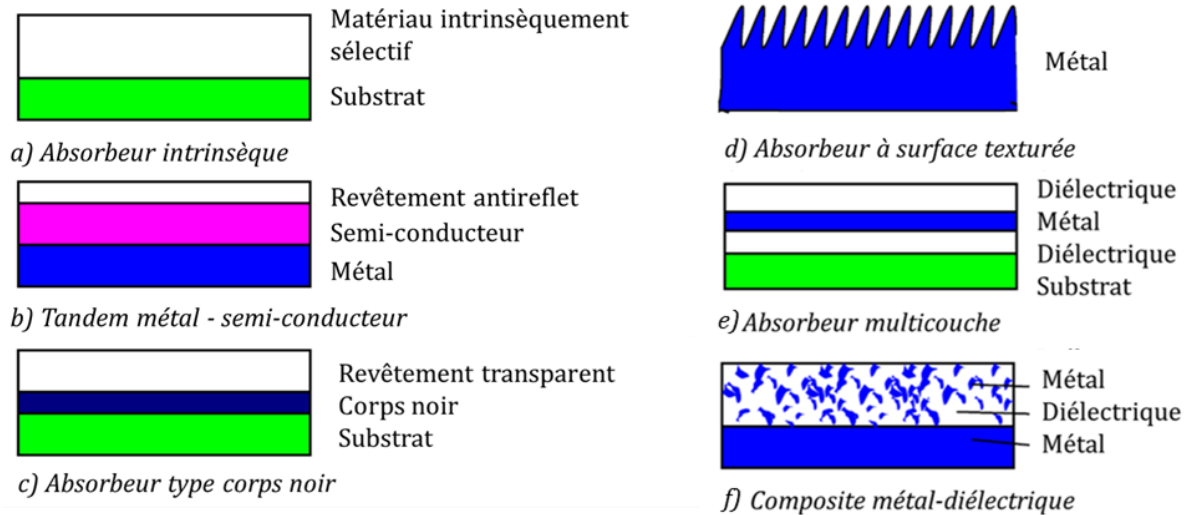


Figure 1.10 Schéma récapitulatif des principaux types d'absorbeurs sélectifs [17].

### 1.2.1 Les absorbeurs intrinsèques

Un absorbeur intrinsèque est composé d'un matériau qui possède intrinsèquement des propriétés de sélectivité optique, déposé sur un substrat (Figure 1.10-a). Ce type d'absorbeurs est simple et stable, mais sa sélectivité optique est assez réduite. Ce type de propriétés se retrouve principalement chez les métaux de transition et les semi-conducteurs dopés spécifiquement pour améliorer leurs propriétés optiques. Des exemples de matériaux intrinsèquement sélectifs sont : le tungstène (W), le carbure d'hafnium (HfC) ou encore, le silicium dopé au bore [17]. Le plus souvent, ces matériaux ne sont pas utilisés directement en tant qu'absorbeurs, mais sont utilisés comme composants dans les autres types d'absorbeurs au vu de leur bonne sélectivité. Certains, comme le carbure de zirconium (ZrC) sont employés directement comme absorbeur du fait de leur stabilité en température.

### 1.2.2 Les absorbeurs tandem métal – semi-conducteur

Dans les absorbeurs tandem métal – semi-conducteur (Figure 1.10-b), l'absorption se fait dans la couche de semi-conducteur, du fait du gap du matériau, et le métal sert de réflecteur infrarouge. Une couche antireflet est nécessaire, car les semi-conducteurs utilisés pour ces applications ont un indice optique élevé qui va entraîner des pertes optiques par réflexion à la surface du semi-conducteur. Pour cette application, les semi-conducteurs utilisés doivent avoir un gap de l'ordre de 0,5 à 1,26 eV. Peuvent être employés par exemple le silicium (Si), le germanium (Ge) ou le sulfure de plomb (PbS), dont les gaps sont respectivement 1,1 eV, 0,7 eV et 0,4 eV [17]. Le développement de ces absorbeurs nécessite l'amélioration des procédés pour le dépôt ou la croissance de couches semi-conductrices de qualité suffisante. Ces absorbeurs

posent aussi des problèmes liés à l'interdiffusion des matériaux du semi-conducteur et du réflecteur infrarouge [3].

### 1.2.3 Les absorbeurs de type corps noir

Les absorbeurs de type corps noir sont composés d'une couche de matériau transparent, le plus souvent un semi-conducteur hautement dopé ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ,  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ,  $\text{In}_2\text{SO}_3\text{:Sn}$ , ou  $\text{ZnO:Al}$ ) recouvrant un matériau ayant des propriétés optiques et thermiques proches de celles d'un corps noir, comme présenté sur la Figure 1.10-c. Ce type d'absorbeur ne présente pas une très grande sélectivité du fait de l'émissivité du corps noir dans l'infrarouge. Cependant, du fait de sa simplicité de fabrication (par exemple par dépôt électrolytique d'oxyde de chrome) il est très utilisé pour les applications à basse température [18], comme les chauffe-eau solaires pour particuliers. Dans certains cas, des peintures noires spécialement conçues pour ces applications sont aussi utilisées, mais toujours à basse température et elles nécessitent de repeindre les tubes régulièrement [3].

### 1.2.4 Les absorbeurs à surface texturée

La texturation de surface, présentée sur la Figure 1.10-d, est très utilisée pour réaliser des filtres optiques, dans tous les domaines de longueurs d'onde. En effet, selon la taille et la périodicité des structures présentes à la surface du matériau, les longueurs d'onde inférieures ou du même ordre de grandeur que la taille des motifs vont être absorbées. En revanche, pour les grandes longueurs d'onde, la surface se comportera comme un miroir, comme schématisé sur la Figure 1.11. En adaptant la taille des motifs, il est donc possible de rendre une surface fortement sélective du point de vue optique.

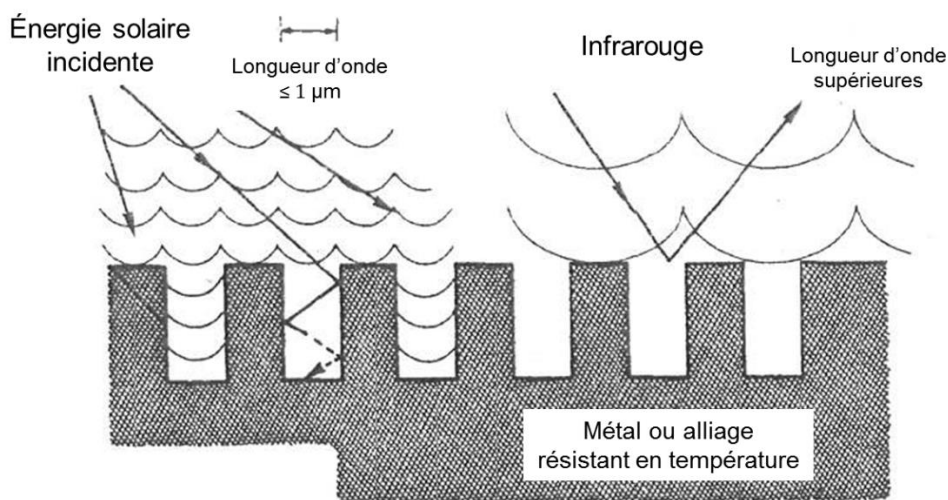


Figure 1.11 Principe de l'absorption sélective par une surface texturée [19].

De nombreuses techniques permettent d'obtenir des surfaces texturées. Il est possible d'obtenir une texturation aléatoire par gravure chimique anisotrope, sur du silicium par exemple [20]. Des techniques empruntées à la microélectronique peuvent aussi être employées, comme la gravure laser, le nanoimprint ou la lithographie holographique [21].

La majeure partie des études sur les surfaces texturées sont basées sur des simulations et des calculs théoriques [22,23]. Peu d'équipes sont passées à la réalisation de telles surfaces. Parmi elles, l'équipe de Sai *et al.* a réalisé plusieurs types de surfaces texturées, d'abord sur silicium [24], puis sur tungstène [25,26]. La plupart des auteurs qui ont travaillé sur la texturation se sont intéressés à la texturation de couches antireflet pour améliorer l'absorption d'un absorbeur d'un autre type. C'est par exemple le cas de Craighead *et al.* [27,28] qui ont réalisé des antireflets en silice sur des absorbeurs cermet ou de Barshilia *et al.* [29] qui ont créé un antireflet en oxyde de zinc, stable à l'air jusqu'à 450°C.

Mais la principale limite au développement des surfaces texturées reste leur difficulté de mise en œuvre à grande échelle, du fait des coûts, de la complexité de la technique ou du temps de réalisation trop long pour une industrialisation du procédé. La nécessité de pouvoir transférer le procédé sur des surfaces courbées, comme des tubes, augmente encore la difficulté de développer ces surfaces texturées à l'échelle industrielle.

### 1.2.5 Les absorbeurs multicouches

Les absorbeurs multicouches, présentés sur la Figure 1.10-e, utilisent les interférences causées par les couches pour absorber efficacement la lumière. L'un des premiers absorbeurs développés date de 1975 et a été conçu par Peterson *et al.* [30] pour des applications spatiales, qui impliquent un fonctionnement à 860°C et nécessitent une faible émissivité pour limiter les pertes à cette température. Cet absorbeur était un multicouche de type AMA pour Alumine/Métal/Alumine, avec du molybdène comme métal, et déposé sur un substrat de molybdène. Cet absorbeur est stable sous vide à 900°C pendant 500h. Cette stabilité est intéressante pour les applications CSP terrestres, mais un substrat en molybdène est trop onéreux pour une transposition directe aux centrales CSP.

Barshilia *et al.* ont étudié différents matériaux pour des absorbeurs multicouches. La première étude a porté sur des multicouches à base de chrome et d'oxyde de chrome sur un substrat de cuivre [31]. Ces absorbeurs présentent de bonnes propriétés optiques, mais se détériorent rapidement à l'air à cause de l'oxydation du chrome et du cuivre. Même sous vide, la diffusion du cuivre vient dégrader les propriétés optiques. L'utilisation de multicouches alumine-aluminium a permis d'augmenter l'absorption ainsi que la stabilité thermique sous vide

de ces absorbeurs (jusqu'à 800°C pendant 2h) [32]. Mais cette stabilité reste limitée puisque ces absorbeurs doivent opérer sous vide et que les tests de vieillissement n'ont duré que 2 h, quand la durée de vie des tubes d'une centrale CSP est d'une vingtaine d'années.

Enfin, Thornton *et al.* [33] ont mené une grande étude sur les structures AMA, en utilisant différents métaux (Cr, Mo, Ni, Ta et cermet Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) avec un réflecteur infrarouge du même métal, sauf pour le cermet Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> où le réflecteur est soit en platine, soit en chrome. Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau de la Figure 1.12.

TABLE I  
THERMAL TESTS OF Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/R COATINGS IN AIR AND VACUUM

Coating type <sup>a</sup>	Air tests (°C)		Vacuum tests (°C)	
	No failure	Failure	No failure	Failure
M ≡ Cr (R ≡ Cr)				
Reactively sputtered Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , cold	—	300	—	350–400
R.f.-sputtered Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , cold	450	500		
R.f.-sputtered Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , hot	500	550	650–700	—
M ≡ Mo (R ≡ Mo)				
Reactively sputtered Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , cold	400	400–450	400	450–500
Reactively sputtered Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , hot	500 <sup>b</sup>	—		
R.f.-sputtered Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , cold	500–550 <sup>b</sup>	—		
R.f.-sputtered Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , hot	500–550 <sup>b</sup>	—	650–700	—
M ≡ Ni (R ≡ Ni)				
Reactively sputtered Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , cold	350	400	400	450
Reactively sputtered Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , hot	400	400–500		
R.f.-sputtered Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , cold	400	450		
R.f.-sputtered Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , hot	500	550	650–700	—
M ≡ Pt–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Reactively sputtered Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , cold <sup>c</sup>	350	400		
R.f.-sputtered Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , hot <sup>d</sup>	450	500–550		
R.f.-sputtered Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , hot <sup>e</sup>	600	—		
M ≡ Ta (R ≡ Ta)				
Reactively sputtered Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , cold	—	350		

<sup>a</sup> Glass substrates: cold refers to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposited at a substrate temperature of about 150 °C; hot refers to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposited at a substrate temperature of about 350 °C.

<sup>b</sup> Pinholes develop from poor adhesion to glass.

<sup>c</sup> R ≡ Cr.

<sup>d</sup> R ≡ Cr, coating deposited using a cylindrical post magnetron, data from ref. 8.

<sup>e</sup> R ≡ Pt, coating deposited using a cylindrical post magnetron, data from ref. 8.

Figure 1.12 Stabilité thermique pour les différents échantillons de Thornton *et al.* [33].

Dans le tableau de la Figure 1.12, les absorbeurs sont considérés comme défectueux s'ils présentent une chute d'absorption supérieure à 2 % après 1000 h à une température donnée. Ce tableau montre que les multicouches avec du molybdène ou du nickel comme métal résistent à de hautes températures sous vide (650-700°C), mais perdent leurs propriétés optiques à 500°C

sous air. En revanche, le multicouche contenant un cermet platine-alumine et un réflecteur en platine ne présente pas de perte d'absorption même après 1000 h à 600°C sous air.

Les excellentes performances des multicouches alumine-platine en vieillissement sous air ont poussé d'autres auteurs à s'y intéresser. Nuru *et al.* [34,35] ont développé des structures AMA avec du platine, déposées par évaporation, alors que Schön *et al.* [36] ont étudié l'influence du nombre de couches sur les propriétés optiques des absorbeurs.

Ces auteurs ont aussi mis en évidence l'importance du substrat dans le vieillissement des absorbeurs multicouches. En effet, Schön *et al.* [36] ont montré que leurs absorbeurs déposés sur quartz étaient stables pendant 300 h à 700°C, alors que ceux déposés sur un super alliage à base fer, chrome, aluminium (Kanthal A1) n'étaient stables que jusqu'à 640°C à cause de la diffusion d'atomes du substrat dans le multicouche. En faisant vieillir leurs absorbeurs déposés sur du cuivre, Nuru *et al.* [37,38] ont montré que la diffusion d'atomes de cuivre du substrat jusqu'à la surface de l'absorbeur et leur oxydation sont responsables de la dégradation de la sélectivité des absorbeurs.

### 1.2.6 Les absorbeurs composite métal-diélectrique

Les composites métal-diélectrique, aussi appelés cermet pour composite céramique-métal, sont constitués de particules métalliques dans une matrice diélectrique, déposés sur un substrat métallique (cf. Figure 1.10-f). La partie cermet absorbe fortement dans le visible, du fait des transitions inter-bandes dans les particules métalliques et de la résonnance entre les particules, mais reste transparente dans l'infrarouge. La couche métallique en dessous sert de réflecteur infrarouge.

Les cermets présentent l'avantage de pouvoir être fabriqués selon un grand nombre de procédés, ce qui permet de contrôler certaines de leurs propriétés, comme la taille des grains ou la concentration en particules, selon les besoins de l'application visée. Les cermets peuvent, par exemple, être obtenus par voie chimique grâce au procédé sol-gel[39,40], bien que la plupart soient fabriqués par dépôt physique en phase vapeur (PVD pour physical vapor deposition). Les cermets réalisés par PVD peuvent être séparés en deux principales classes : ceux réalisés par évaporation [41] et ceux réalisés par pulvérisation [42]. Ces cermets sont souvent caractérisés par leur fraction volumique de métal, notée  $f$ .

Les différentes techniques de fabrication disponibles permettent d'utiliser un grand nombre de matériaux pour la réalisation de cermets, que ce soit pour les matrices ou pour les particules métalliques. Mais dans le cadre du CSP, certains matériaux sont beaucoup plus étudiés que d'autres. C'est par exemple le cas de l'alumine [42] ou la silice [40] pour les matrices, du fait



de leur grande stabilité thermique et de leur faible coût. Pour les particules métalliques, le nickel [39,40,42], le tungstène [43,44] et le molybdène [45–48] sont très souvent employés, du fait de leur bonne sélectivité naturelle. Cependant, ces matériaux s'oxydent facilement et doivent donc être maintenus sous vide [44], [46]. Des cermets à base de particules d'argent ont été réalisés, mais dans ce cas, les particules tendent à se désagréger en particules plus fines à partir de 200°C. Les cermets réalisés à partir d'argent perdent donc leurs propriétés optiques pour des températures supérieures à 200°C [49]. D'autres, comme Sella *et al.* [50] se sont intéressés aux cermets à base de fer, qui présentent de bonnes propriétés optiques et une bonne stabilité jusqu'à 500°C, sous atmosphère d'argon. Le principal avantage de ces cermets tient dans le faible coût du fer comparé à d'autres matériaux, comme le nickel ou le tungstène.

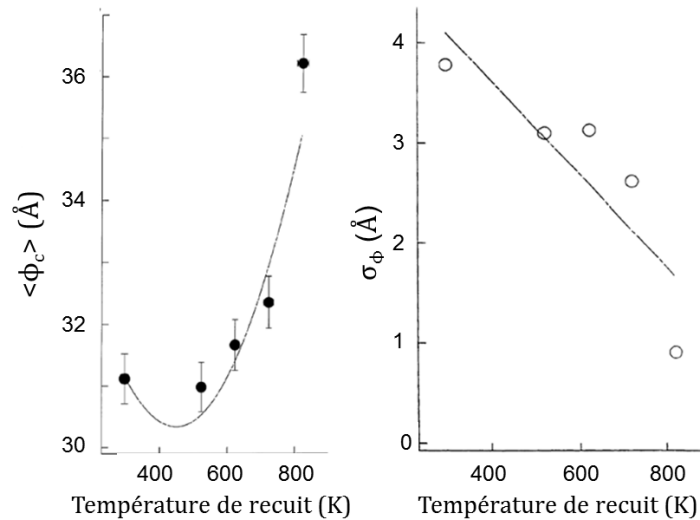
Un grand intérêt est porté aux cermets à base de particules de molybdène, car ce métal possède une bonne sélectivité intrinsèque. Par exemple, Barriga *et al.* [51] ont développé un cermet à base de molybdène dans une matrice de nitrure de silicium, alors que Zhang *et al.* [48] ou Du *et al.* [46,47] ont utilisé une matrice d'alumine. Du *et al.* ont aussi réalisé des tests de vieillissement, mais seulement sous vide pour éviter que le molybdène ne s'oxyde.

Les absorbeurs à base de particules de molybdène ne permettent pas de s'affranchir du conditionnement sous vide des tubes, qui pèse sur les coûts de fabrication et de maintenance des centrales CSP. Dans les cermets cités ci-dessus, aucun n'est stable sous air à une température satisfaisante pour augmenter le rendement des centrales.

Du fait de l'excellente stabilité thermique des cermets platine-alumine mise en évidence dans le tableau de la Figure 1.12, Thornton *et al.* [52,53] ont continué à développer des cermets platine-alumine.

Leur étude a notamment montré l'importance du choix du réflecteur infrarouge pour la sélectivité et la stabilité thermique des absorbeurs en cermets platine-alumine. Des couches de platine, de chrome, de molybdène, de tungstène, de tantale et de  $ZrB_2$  ont été utilisées. Leurs résultats ont montré que le choix du réflecteur infrarouge n'avait pas d'impact sur l'absorption, mais affectait l'émissivité. Le réflecteur en platine a donné la plus faible émissivité. L'émissivité la plus forte est obtenue pour le  $ZrB_2$ . La stabilité thermique de ces différents absorbeurs a ensuite été testée sous air jusqu'à 600°C. Un cermet déposé sur acier avec un réflecteur de platine et une barrière de diffusion est resté stable à 600°C pendant 2000 h. Les cermets avec un réflecteur infrarouge autre que du platine sont stables à 400°C pendant une centaine d'heures sous air, mais ces matériaux ont tendance à s'oxyder à plus hautes températures.

Une autre étude sur les cermets platine-alumine a mis en évidence une coalescence des particules de platine au cours du vieillissement [54,55]. Cet effet est mis en évidence sur la Figure 1.13.



**Figure 1.13** Graphiques présentant l'évolution en fonction de la température du diamètre moyen (a) et de la dispersion en taille (b) de particules de platine dans une matrice d'alumine [54].

Cette coalescence pourrait induire des modifications de la réflectivité du cermet, même si cet aspect n'est pas démontré dans l'étude. Un contrôle de la taille et de la répartition des particules de platine pourrait limiter cet effet de coalescence, mais les techniques utilisées pour réaliser des cermets par PVD permettent difficilement un tel contrôle.

Dans le cas des cermets aussi, l'importance du rôle du substrat dans le vieillissement a été démontrée. Lafait *et al.* [56] ont montré que leurs absorbeurs à base de cermets platine-alumine déposés sur acier commencent à se dégrader entre 400 et 600°C, alors que ceux déposés sur un superalliage nickel fer cobalt (Nical c) restent stables à plus de 600°C pendant 36 h. D'après les auteurs, la dégradation des absorbeurs sur acier serait due à la diffusion et à l'oxydation d'éléments du substrat, mais aucune explication n'est avancée pour expliquer pourquoi la dégradation se fait à plus haute température sur le Nical c.

Le Tableau 1.I récapitule les propriétés optiques et les performances en vieillissement des différents types d'absorbeurs et matériaux mis en avant dans ce chapitre. Ces renseignements sont pour partie extraits de l'article de revue de Kennedy sur les absorbeurs sélectifs [17] et, pour le reste, des articles cités dans ce chapitre.



**Tableau 1.I** Tableau résumant les propriétés optiques et les performances en vieillissement de différents types d'absorbeurs.

Stabilité								
Matériaux	Substrat	Fabrication	Absorption	Émissivité (100°C)	sous vide (°C)	sous air (°C)	Temps (h)	Réf.
Cermets								
Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> AR	Mo Ni acier	Pulvérisation rf	0.94	0.07		350-400		[57]
Mo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni ou Al	Pulvérisation rf	0.96	0.16 (350°C)	350-500			[58]
Mo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Acier	Pulvérisation rf et DC	0.92	0.19 (20°C)	800		2	[46,47]
W- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu	CVD	0.85	0.04	500		1	[59]
Pt- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu	Pulvérisation rf				600		[60]
Fe- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Acier	Pulvérisation rf	0.95	0.05 (20°C)		500 (Ar+H)	15	[50]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pt- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu	Pulvérisation rf	0.90-0.98	0.08		600		[61]
Au-TiO <sub>2</sub>	Acier	Sol-gel	0.85	0.01 (400°C)	500			[62]
Au-MgO	Mo/acier	Pulvérisation rf	0.90-0.93	0.04-0.10		400	64	[63]
Ni:SiO <sub>2</sub> Cr:SiO	Al, Cu	Pulvérisation DC réactive	0.90-0.96	0.03-0.14		400-800 (Ar)	1000	[64]- [65]- [66]
Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Quartz	Co-évaporation	0.94-0.98	0.21-0.36 (200°C)				[27]
Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Acier, verre	Co- pulvérisation	0.97	0.16 (500°C)		600	2000	[52,53]
Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Acier, Nicral c	Co- pulvérisation	0.92-0.99	0.06-0.2 (27°C)		600	36	[56]
Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Acier	Co- pulvérisation	0.93-0.95	0.07-0.11		700	24	[67,68]
Mo- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu	Pulvérisation DC	0.96	0.06 (350°C)	350-500			
Acier-AlN	Verre	Pulvérisation DC	0.95	0.10 (350°C)	500			[69]
Mo-AlN	Verre	Pulvérisation DC	0.92-0.94	0.08-0.10 (350°C)	500		1	[69]
W-AlN	Verre	Pulvérisation DC	0.92-0.94	0.08-0.10 (350°C)	500		1	[70]
Tandem métal semi-conducteur								
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si-Ge/Ag	Acier, Al	CVD	0.89	0.04 (300°C)		650 (He)		[71]

Surfaces texturées								
<b>Réseau 2D dans W</b>	W	Gravure par faisceau d'ion	0.82	0.057 (120°C)	900		5	[25,26]
<b>Acier Texturé</b>	Acier	Gravure par pulvérisation	0.93	0.22	440			[72]
<b>Cr Texturé</b>	Acier	Lithographie + évaporation	0.80-0.90	0.10-0.30		500		[73]
<b>Aiguilles de W</b>	Acier, W	CVD	0.98	0.26	550			[74]
Multicouche								
<b>Al-AlN<sub>x</sub>-AlN</b>	Acier	Pulvérisation DC réactive	0.97	0.10	500			[75]-[76]
<b>Ag-CuO/Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub></b>	Acier	Spray organo-métallique	0.9	0.10	700	500	2000	[77]
<b>CeO<sub>2</sub>/Ag-Pt-CuO-Rh-Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag-Pt</b>	Acier, Al, quartz	Spray organo-métallique	0.86-0.88	0.10	775	550	2845	[78]
<b>CeO<sub>2</sub>/CuO-CoO-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt</b>	Acier, quartz,	Spray organo-métallique	0.88-0.92	0.6-0.12	700	500	700	[79]
<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> AR - ZrB<sub>2</sub></b>	ZrB <sub>2</sub>	CVD	0.88-0.93	0.08-0.10		500	1000	[80]
<b>ZrC<sub>x</sub>N<sub>y</sub></b>	Al	Pulvérisation réactive	0.85	0.07 (350°C)	600	125	500	[81]
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Mo	Évaporation	0.85	0.11 (500°C)	900		500	[30]
<b>Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Cr/Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub></b>	Cu	Pulvérisation réactive	0.91	0.06	500	350	2	[31]
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Cu, Mo	Pulvérisation réactive	0.97		800		2	[32]
<b>HfO<sub>x</sub>/Mo/HfO<sub>2</sub></b>	Acier	Pulvérisation	0.92	0.09	800	500	2	[82]
<b>ZrO<sub>x</sub>/ZrC<sub>x</sub>/Zr</b>	Acier		0.90	0.05 (20°C)	700			[83]
<b>TiN</b>	Cu, Al	Pulvérisation DC réactive		0.14-0.40		700		[84]
<b>Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N</b>	Cu, Al, verre, Si	Pulvérisation DC réactive	0.80					[85]
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Verre, superalliage	Pulvérisation rf	0.93	0.11		700 (sur verre)	300	[36]
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Verre, Si, Cu	Évaporation	0.94	0.06		450	24	[34,35]

Ce tableau permet de se rendre compte de la place qu'occupent les cermets dans la littérature sur les absorbeurs sélectifs. La majorité des absorbeurs mentionnés sont réalisés par PVD (évaporation ou pulvérisation). Les substrats les plus employés sont l'acier et le cuivre. Il permet aussi de constater que les temps de vieillissement étudiés sont souvent courts, quelques heures, comparés à la durée d'utilisation d'un tube dans une centrale, qui doit être d'une vingtaine d'années. Dans les cas où la stabilité sous air a été testée, les températures atteintes sont généralement trop faibles pour augmenter le rendement des centrales. Dans les rares cas où cette température est suffisante (à partir de 600°C), les temps de vieillissement sont trop courts pour juger de la stabilité à long terme [56,67,68] ou le substrat employé n'est pas compatible avec l'application CPS [36]. Ce tableau montre aussi les bonnes performances obtenues avec des absorbeurs à base de platine-alumine, que ce soient des cermets ou des multicouches.

### 1.3 Conclusion

Le calcul du rendement de conversion de l'énergie solaire montre qu'il existe une température optimale pour chaque valeur du facteur de concentration. L'optimisation du facteur de concentration et de la température de fonctionnement permet d'améliorer le rendement de conversion. En augmentant le facteur de concentration jusqu'à 200 et la température de fonctionnement à 650°C, il est possible d'augmenter sensiblement le rendement. Il est donc nécessaire de développer des matériaux sélectifs qui restent stables à 650°C. Ces matériaux doivent aussi être stables sous air à ces températures, pour permettre de s'affranchir du conditionnement sous vide des tubes, qui pèse sur les coûts des centrales CSP (investissement et exploitation).

Afin d'obtenir ces résultats, l'état de l'art mentionne des matériaux comme les cermets et les multicouches, et notamment les composés de platine et d'alumine, en raison de leur bonne stabilité en température. Les différentes études menées sur ces composites platine alumine montrent que les problèmes de stabilité rencontrés sont souvent dus au réflecteur infrarouge et au substrat. En effet, la diffusion et l'oxydation d'éléments provenant du réflecteur infrarouge ou du substrat sont la principale cause de dégradation des absorbeurs platine alumine. Le choix des matériaux employés comme réflecteur infrarouge et comme substrat est donc capital pour la stabilité de l'absorbeur. La morphologie et la structure des couches sont aussi primordiales.

Pour les réflecteurs infrarouge, le platine est idéal, du fait de sa stabilité thermique et de son importante réflectivité dans l'infrarouge. Mais le platine étant très onéreux, le molybdène pourrait le remplacer, du fait de sa forte sélectivité intrinsèque. Enfin, il pourrait être pertinent

de concevoir des absorbeurs sans réflecteur infrarouge, pour simplifier les procédés de fabrication.

Le choix le plus évident pour le substrat serait l'acier, qui est généralement employé comme tube dans les centrales existantes. Mais pour des applications à plus hautes températures, l'utilisation de super alliages à base de chrome ou de nickel, comme l'Inconel, pourrait permettre d'accroître la stabilité des absorbeurs, comme l'a montré Lafait dans son étude sur les cermets platine alumine [56].

L'utilisation d'un absorbeur multicouche pourrait permettre un meilleur contrôle et une meilleure reproductibilité des propriétés optiques du fait d'un meilleur contrôle de la répartition du platine dans la matrice.

Cette synthèse bibliographique a permis de dégager plusieurs pistes pour améliorer les absorbeurs sélectifs et augmenter le rendement des centrales CSP. Dans cette étude, un absorbeur multicouche va être développé pour résister à une température de 650°C. Pour cela, différents réflecteurs infrarouge vont être étudiés (pas de réflecteur, réflecteur en molybdène et réflecteur en platine) ainsi que différents substrats (silicium, acier et Inconel) pour tenter de comprendre les phénomènes apparaissant lors du vieillissement des absorbeurs et d'améliorer la stabilité en température des absorbeurs.



## 2 Chapitre 2 : Techniques d'élaboration et méthodes de caractérisation des absorbeurs platine-alumine

Ce chapitre a pour but de présenter les différents moyens mis en œuvre pour optimiser l'absorption des revêtements sélectifs et étudier leur comportement lors du vieillissement. Les outils de simulation seront présentés, suivis du procédé de dépôt utilisé et des différents moyens de caractérisation employés.

### 2.1 Simulation

Pour optimiser les propriétés optiques des absorbeurs, un logiciel de simulation optique, appelé Optilayer, a été utilisé. Ce logiciel est particulièrement adapté à l'optimisation de couches minces optiques et de structures multicouches.

Pour commencer, Optilayer requiert plusieurs paramètres en entrée :

- Une cible, qui peut être un spectre de réflexion ou de transmission, ou une caractéristique de couleur ;
- Un substrat ;
- Un milieu incident ;
- Une sélection de matériaux utilisables dans la structure voulue ;
- Un design de base, qui peut être réduit à une simple monocouche.

À partir de ces données, le logiciel va commencer à optimiser la structure, via le calcul de ses propriétés optiques, comme la réflectance et la transmittance. Le calcul se fait à partir des équations de Maxwell, données ci-dessous [86] :

$$\text{rot}(\mathbf{H}) = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2-1)$$

$$\text{rot}(\mathbf{E}) = - \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2-2)$$

$$\text{div}(\mathbf{D}) = \rho \quad (2-3)$$

$$\text{div}(\mathbf{B}) = 0 \quad (2-4)$$

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (2-5)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (2-6)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (2-7)$$

où  $\mathbf{H}$  est l'excitation magnétique en ampères par mètre,  $\mathbf{D}$  l'excitation électrique en coulombs par mètre carré,  $\mathbf{E}$  le champ électrique en volts par mètre,  $\mathbf{j}$  la densité de courant électrique en ampères par mètre carré,  $\mathbf{B}$  le champ magnétique en tesla,  $\rho$  la densité de charges en coulombs par mètre cube,  $\sigma$  la conductivité en siemens par mètre,  $\mu$  la perméabilité en henrys par mètre et  $\varepsilon$  la permittivité en farads par mètre.

En l'absence de charge,  $\sigma = 0$  donc:

$$\text{div}(\mathbf{D}) = 0 \quad (2-8)$$

La résolution des équations de Maxwell pour  $\mathbf{E}$  donne :

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \varepsilon\mu \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \mu\sigma \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2-9)$$

Ce qui donne comme solution :

$$\mathbf{E} = E \exp \left[ i\omega \left( t - \frac{x}{v} \right) \right] \quad (2-10)$$

Pour que l'équation (2-10) soit solution de l'équation (2-9) il faut que :

$$\frac{\omega^2}{v^2} = \omega^2 \varepsilon\mu - i\omega\mu\sigma \quad (2-11)$$

Dans le vide,  $\sigma = 0$ ,  $\varepsilon = \varepsilon_0$ ,  $\mu = \mu_0$  et  $v=c$ , ce qui donne

$$c^2 = \frac{1}{\varepsilon_0 \mu_0} \quad (2-12)$$

En multipliant l'équation (2-11) par l'équation (2-12) et en multipliant par  $\omega^2$ , on obtient :

$$\frac{c^2}{v^2} = \frac{\varepsilon\mu}{\varepsilon_0 \mu_0} - \frac{\mu\sigma}{\omega \varepsilon_0 \mu_0} \quad (2-13)$$

$c/v$  est un paramètre sans dimension, qui sera noté  $N$  par la suite :

$$N = \frac{c}{v} = n - ik \quad (2-14)$$

$N$  est l'indice de réfraction complexe,  $n$  est la partie réelle et  $k$  la partie imaginaire, aussi appelée coefficient d'extinction.

L'équation (2-14) peut maintenant s'écrire :

$$\mathbf{E} = E \exp \left[ i \left( \omega t - \frac{2\pi N}{\lambda} x \right) \right] \quad (2-15)$$

avec  $\lambda = 2\pi c/\omega$

Soit  $\mathbf{s}$  le vecteur de propagation de l'onde, tel que :

$$\mathbf{s} = \alpha \mathbf{i} + \beta \mathbf{j} + \gamma \mathbf{k} \quad (2-16)$$

avec  $\mathbf{i}, \mathbf{j}$  et  $\mathbf{k}$  les vecteurs unitaires des axes  $x, y$  et  $z$ .

D'après les équations (2-1), (2-5) et (2-6) :

$$\text{rot}(\mathbf{H}) = \sigma \mathbf{E} + \varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = i \frac{\omega N^2}{c^2 \mu} \mathbf{E} \quad (2-17)$$

Et d'après la définition du rotationnel :

$$\text{rot}(\mathbf{H}) = i \frac{\omega N}{c} (\mathbf{s} \times \mathbf{H}) \quad (2-18)$$

En remplaçant le rotationnel dans (2-17) par l'expression de (2-18) :

$$(\mathbf{s} \times \mathbf{H}) = - \frac{N}{c\mu} \mathbf{E} \quad (2-19)$$

$y$ , appelé admittance optique, peut être défini comme suit :

$$y = \frac{N}{c\mu} = NY \text{ avec } Y = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} = 2.6544 \cdot 10^{-3} S$$

Dans le cas d'une onde incidente sur une interface entre deux couches non absorbantes ( $k=0$ ) et d'indices optiques différents, cette onde incidente va se séparer en une onde réfléchie et une onde transmise, comme représenté sur la Figure 2.1.

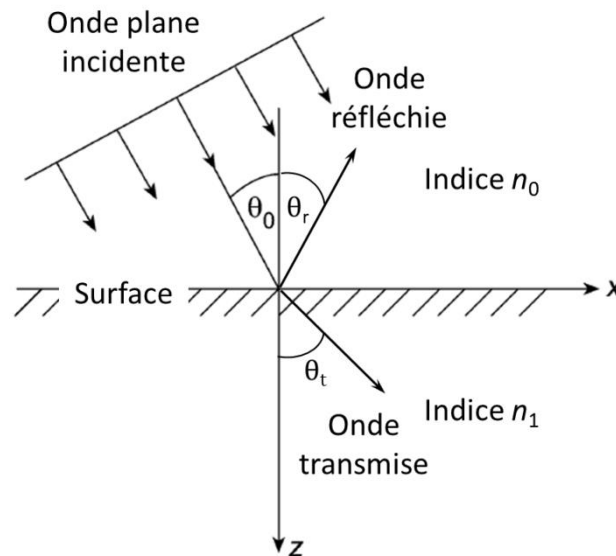


Figure 2.1 Réflexion et transmission d'une onde plane à une interface plane [86].



Soient les coefficients directeurs des vecteurs d'onde de l'onde transmise et de l'onde réfléchie  $(\alpha_t, \beta_t, \gamma_t)$  et  $(\alpha_r, \beta_r, \gamma_r)$  respectivement. Les équations des trois ondes peuvent s'écrire :

$$\mathbf{E}_i = E_i \exp \left[ i \left( \omega_i t - \frac{2\pi n_0}{\lambda_i} (x \sin \theta_0 + z \cos \theta_0) \right) \right] \quad (2-20)$$

$$\mathbf{E}_t = E_t \exp \left[ i \left( \omega_t t - \frac{2\pi n_1}{\lambda_t} (\alpha_t x + \beta_t y + \gamma_t z) \right) \right] \quad (2-21)$$

$$\mathbf{E}_r = E_r \exp \left[ i \left( \omega_r t - \frac{2\pi n_0}{\lambda_r} (\alpha_r x + \beta_r y + \gamma_r z) \right) \right] \quad (2-22)$$

Pour  $z=0$ , les composantes tangentielles doivent être continues pour toutes les valeurs de  $x, y$  et  $t$ , ce qui implique :

$$\omega \equiv \omega_r \equiv \omega_t \text{ et } \lambda \equiv \lambda_r \equiv \lambda_t$$

$$0 \equiv n_0 \beta_r \equiv n_1 \beta_t$$

ce qui implique que les ondes réfléchie et transmise sont contenues dans le plan d'incidence. En conséquence, les coefficients directeurs des deux ondes sont de la forme :

$$n_0 \sin \theta_0 = n_0 \alpha_r = n_1 \alpha_t \quad (2-23)$$

d'où

$$\theta_0 = \theta_r \text{ et } n_0 \sin \theta_0 = n_1 \sin \theta_t \quad (2-24)$$

Les équations (2-24) sont connues sous le nom de lois de Snell-Decartes.

Par la suite, cette étude sera limitée aux ondes en incidence normale, dont le vecteur propagation est dirigé selon l'axe  $z$ , la direction positive du vecteur  $\mathbf{E}$  selon l'axe  $x$  et  $\mathbf{H}$  selon l'axe  $y$ . Selon cette convention, et pour respecter le trièdre direct formé par les vecteurs  $\mathbf{s}$ ,  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$ , la direction du vecteur  $\mathbf{H}$  est positive selon  $y$  pour les ondes incidente et transmise, mais négative pour l'onde réfléchie, comme le montre la Figure 2.2.

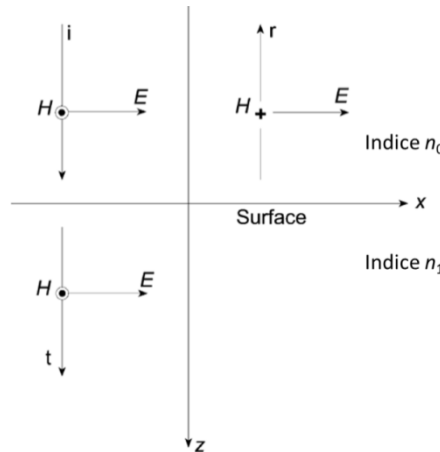


Figure 2.2 Convention définissant la direction positive des vecteurs électrique et magnétique [86].

Les conditions aux limites impliquent qu'à l'interface les vecteurs électrique et magnétique doivent être continus, ce qui donne :

$$E_i + E_r = E_t \quad (2-25)$$

$$H_i - H_r = H_t \quad (2-26)$$

En utilisant la relation entre  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$  via l'admittance donnée par l'équation (2-19), l'équation (2-26) devient :

$$y_0 E_i - y_0 E_r = y_1 E_t \quad (2-27)$$

En éliminant  $E_t$ , l'équation devient :

$$y_1(E_i + E_r) = y_0(E_i - E_r) \quad (2-28)$$

Ce qui peut s'écrire :

$$\frac{E_r}{E_i} = \frac{y_0 - y_1}{y_0 + y_1} = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad (2-29)$$

De la même manière, en éliminant  $E_r$  dans (2-27) :

$$\frac{E_t}{E_i} = \frac{2y_0}{y_0 + y_1} = \frac{2n_0}{n_0 + n_1} \quad (2-30)$$

Ces deux quantités sont appelées les coefficients de réflexion et de transmission et sont notés  $\rho$  et  $\tau$  respectivement :

$$\rho = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad (2-31)$$

$$\tau = \frac{2 n_0}{n_0 + n_1} \quad (2-32)$$

La réflectance et la transmittance s'obtiennent ensuite grâce au calcul de :

$$R(\lambda) = |\rho(\lambda)|^2 \quad (2-33)$$

$$T(\lambda) = \frac{n_0}{n_a} |\tau(\lambda)|^2 \quad (2-34)$$

À partir de ces équations, le logiciel calcule la réflectance et la transmittance du design donné en entrée. Ensuite, le logiciel calcule une fonction de mérite, qui quantifie l'écart entre les propriétés de la structure simulée et la cible. Plus la fonction de mérite est faible, plus les caractéristiques de la structure se rapprochent de la cible. Pour améliorer cette fonction de mérite, le logiciel va faire varier l'épaisseur de la structure et éventuellement rajouter de nouvelles couches, jusqu'à atteindre un minimum de la fonction de mérite [87].

Cette méthode d'optimisation peut s'appliquer à toutes sortes de matériaux, qu'ils soient absorbants ou transparents, diélectriques ou métalliques. Les propriétés optiques de ces

matériaux peuvent être extraites de bases de données incluses dans le logiciel, ou entrées à partir de mesures des indices optiques sur des films minces. Il est aussi possible de définir des matériaux comme des composites de deux matériaux existants. Dans ce cas, Optilayer utilise la théorie du milieu effectif pour calculer les indices du matériau. Cette option peut être utile pour le design de structures à base de cermet. En revanche, Optilayer considère les couches utilisées comme continues et homogènes, ce qui peut amener à des différences entre les propriétés optiques simulées et les mesures réalisées sur les échantillons réels.

Optilayer a permis de déterminer le nombre optimum de couches pour les structures étudiées et d'optimiser leur épaisseur. Ce logiciel a aussi permis de tester, à partir des indices optiques mesurés par spectroscopie sur les matériaux déposés, un certain nombre de configurations, qui seront détaillées dans la première partie du chapitre 4.

## 2.2 Procédés de dépôt

Tous les dépôts réalisés lors de cette thèse ont été réalisés par dépôt physique en phase vapeur (PVD pour Physical Vapor Deposition) et plus particulièrement par pulvérisation cathodique magnétron. Le principe de fonctionnement de cette technique de dépôt sera détaillé, puis l'équipement utilisé pour réaliser les dépôts dans cette étude sera décrit.

### 2.2.1 Théorie

Les procédés de dépôt par PVD permettent de déposer des matériaux en couches minces. Ce procédé se décompose en trois phases principales : création de la vapeur à partir d'une cible solide, transport de cette vapeur dans l'enceinte de dépôt et condensation de cette vapeur sur la surface à revêtir. La vaporisation peut se faire selon différents procédés : par chauffage dans les procédés dit par évaporation, ou par l'interaction des ions d'un plasma avec les atomes de la cible dans le cas de la pulvérisation.

Le dépôt par pulvérisation cathodique se fait dans une enceinte sous vide poussé (environ de 1 à 10 Pa), comme schématisé sur la Figure 2.3.

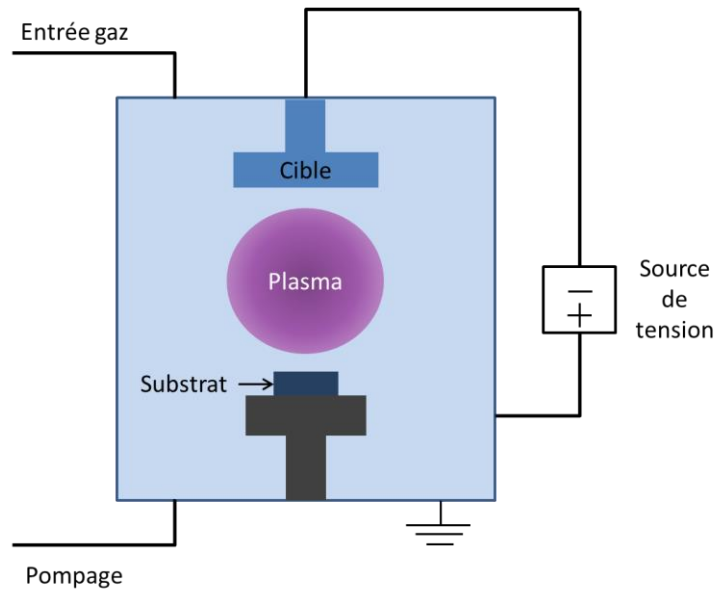


Figure 2.3 Schéma d'un réacteur de pulvérisation.

Dans un premier temps, le système de pompage permet de faire le vide dans la chambre, en abaissant la pression jusqu'à des valeurs de  $10^{-7}$  mbar. Ce vide permet d'augmenter le libre parcours moyen des espèces vaporisées, permettant le transfert de ces espèces de la cible jusqu'au substrat. Par la suite, un gaz neutre, souvent de l'argon (Ar), est injecté dans la chambre, afin de pulvériser la cible. D'autres gaz réactifs, comme l'oxygène ( $O_2$ ) ou l'azote ( $N_2$ ), peuvent être introduits pour former des oxydes ou des nitrures. La cible est fixée à une cathode, qui est soumise à une tension négative de quelques centaines de volts, et les parois du réacteur, reliées à la masse, forment l'anode du système. En présence d'argon, il se produit une décharge électrique entre la cathode et l'anode. Il s'ensuit l'ionisation des atomes d'argon et la formation d'un plasma. Les ions  $Ar^+$ , ayant une charge positive, vont être accélérés vers la cible, dont la polarisation est négative, et interagir avec les atomes de la cible. Il peut se produire quatre types d'interaction :

- Réflexion de l'ion incident ;
- Émission d'électrons secondaires ;
- Implantation de l'ion dans la cible ;
- Éjection d'un ou plusieurs atomes de la cible par transfert du moment cinétique de l'ion incident aux atomes de la cible.

Les atomes arrachés à la cible se trouvent alors sous forme de vapeur, qui va se condenser sur le substrat. Ces atomes arrivent sur le substrat avec une énergie entre 10 et 40 eV. Lors de l'adsorption de ces atomes sur le substrat, cette énergie va provoquer le mouvement des atomes à la surface. Ces mouvements de diffusion dépendent des interactions entre les adatoms

et le substrat et de la température du substrat. Les défauts ou variations cristallographiques à la surface agissent comme des puits de potentiel, qui attirent les adatoms et provoquent la formation d'îlots, comme schématisé sur la Figure 2.4. Selon le flux d'atomes et la température du substrat, et donc l'énergie disponible, les îlots peuvent conserver leur orientation cristallographique (formation d'un film polycristallin ou amorphe) ou se réorganiser pour adopter une forme plus stable thermodynamiquement (formation d'un monocristal) [88].

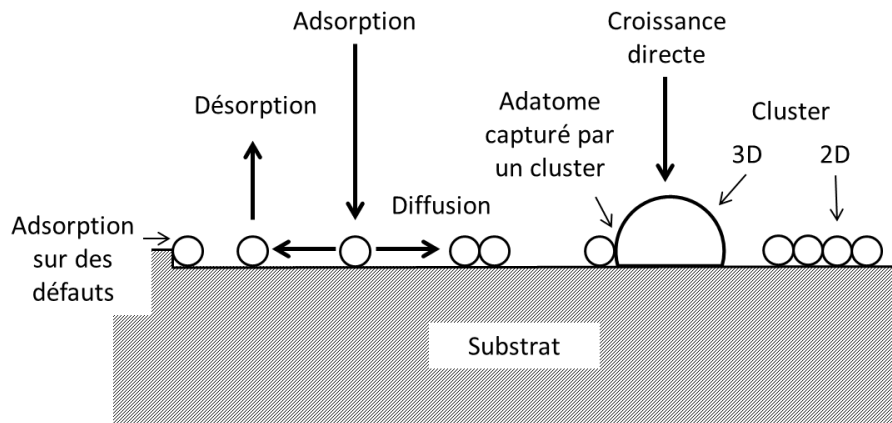


Figure 2.4 Interactions des atomes incidents à la surface du substrat [88].

La microstructure des îlots est fortement influencée par la structure cristalline du substrat ou des couches inférieures. Par exemple, si le substrat est monocristallin, les îlots vont avoir tendance à croître tous selon la même orientation cristallographique que le substrat et à former un monocristal. Par contre, si le substrat est polycristallin, les îlots vont avoir tendance à adopter la structure cristalline des grains sur lesquels ils croissent et donc à former une couche polycristalline. Selon l'énergie des atomes incidents et du substrat (énergie thermique), les îlots peuvent ne pas avoir assez d'énergie pour former un cristal, ce qui donne naissance à une couche de matériau amorphe. Une énergie insuffisante peut aussi engendrer la formation d'un film poreux, car les clusters n'ont pas assez d'énergie pour se déplacer à la surface du substrat et former une couche dense [89].

Les îlots peuvent croître latéralement, par diffusion des adatoms, ou verticalement par impact direct des atomes incidents sur l'îlot. Généralement, la vitesse de croissance latérale est très supérieure à la vitesse de croissance verticale [90]. Cette tendance s'inverse quand la surface devient saturée en adatoms, c'est la phase de croissance du film.

Cette phase de croissance est notamment contrôlée par deux paramètres principaux : la pression de gaz de pulvérisation et la température du substrat. L'influence de ces deux paramètres sur la microstructure des films déposés est mise en avant par le modèle de zone,

développé par Movchan and Demchishin dans le cas de matériaux déposés par évaporation [91] et adapté au cas de la pulvérisation par Thornton *et al.* [92]. Les différentes zones de ce modèle sont décrites sur la Figure 2.5, où la température du substrat est définie comme le ratio entre la température réelle du substrat ( $T$ ) et la température de fusion du matériau déposé ( $T_M$ ). Les zones I et T sont les seules qui peuvent correspondre aux procédés employés lors de cette thèse. Les morphologies décrites dans les zones II et III n'apparaissent qu'à des températures beaucoup plus élevées que celles atteintes par les procédés de dépôt employés dans cette étude, aussi leur description ne sera pas détaillée ici.

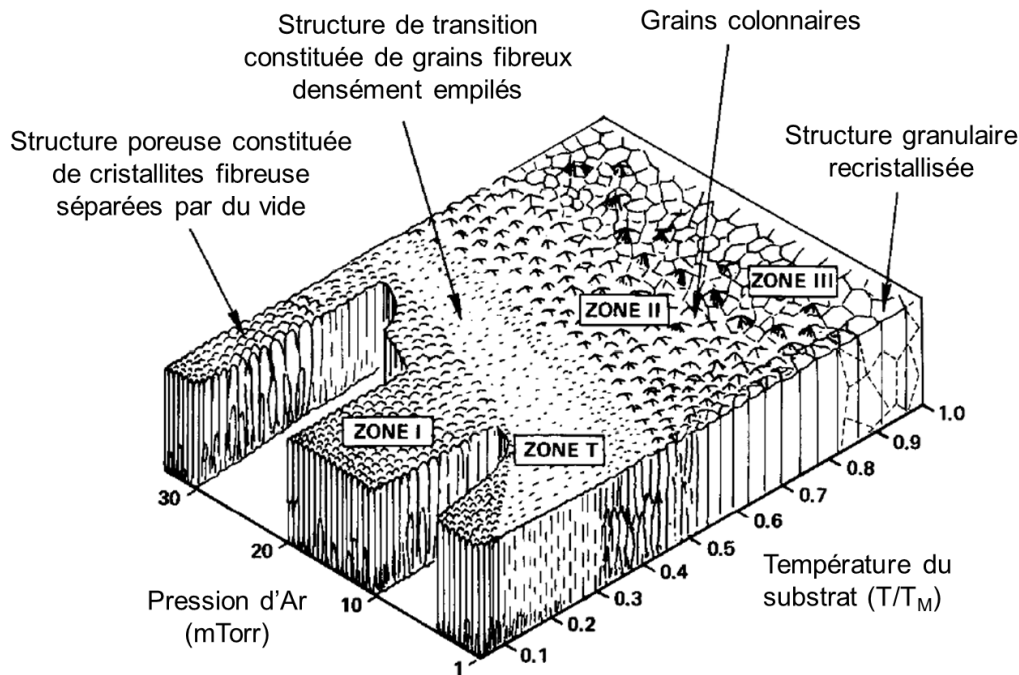


Figure 2.5 Influence de la température du substrat et de la pression d'argon sur la microstructure de films métalliques obtenus par pulvérisation [93].

La zone I est constituée de grains en forme de fibres séparés par du vide. Cette structure poreuse est due à l'effet d'ombrage qui se produit pendant la croissance. En effet, les atomes arrivant sur la surface avec une incidence qui n'est pas forcément normale à la surface, le relief des îlots déjà formés les empêche de se déposer dans les vallées, favorisant la croissance sur les îlots. Plus la pression augmente, plus le risque de collision avec les atomes de gaz est grand. Le nombre d'atomes arrivant sur la surface avec une incidence oblique est donc plus élevé, du fait de la diffusion des atomes sur les molécules de gaz. L'aspect de surface du substrat peut aussi avoir un effet sur l'ombrage. À l'inverse, plus la température est élevée, moins cet effet d'ombrage se fait sentir, car les atomes incidents ont plus d'énergie pour diffuser sur la surface et combler les vides entre les îlots [92].

### 2.2.2 Effet magnétron

Pour améliorer la technique de dépôt par pulvérisation cathodique, il est possible d'utiliser l'effet magnétron. En effet, la décharge qui crée le plasma ne donne qu'un faible taux d'ionisation, ce qui entraîne une vitesse de dépôt lente. Pour pallier ce problème, il est possible d'installer sur la cible un dispositif magnétron, constitué de deux aimants concentriques de polarités inversées, comme schématisé sur la Figure 2.6.

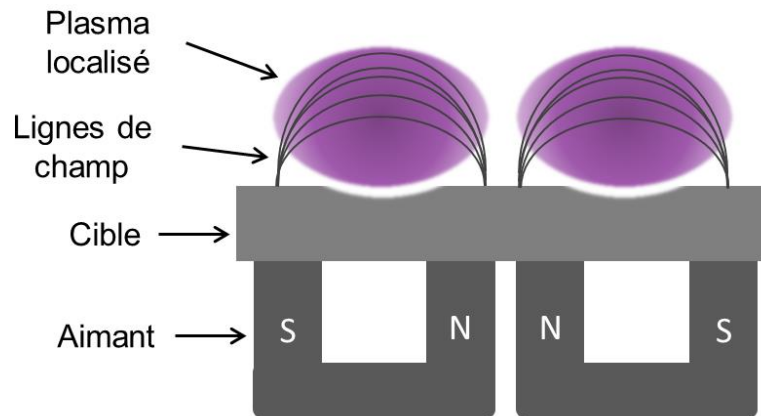


Figure 2.6 Schéma de principe d'une cible équipée d'un système magnétron.

Ces aimants créent des lignes de champ en arcs de cercles qui sortent de la surface de la cible, ce qui a pour effet de piéger les électrons du plasma, notamment les électrons secondaires émis lors de l'impact des ions argon sur la cible. Ils vont donc se déplacer avec une trajectoire cycloïdale et acquérir une énergie plus grande et parcourir de plus grandes distances. Cette concentration des électrons augmente la probabilité de choc entre ces électrons et les atomes neutres d'argon, et aide à allumer et entretenir le plasma. Ce plasma dense, confiné à proximité de la cible, augmente localement le taux de pulvérisation, induisant une érosion inhomogène de la cible.

### 2.2.3 Dépôt de composés isolants

Le procédé de dépôt par pulvérisation magnétron permet de déposer tous types de matériaux, même des matériaux isolants. Il existe deux méthodes pour obtenir de tels dépôts : utiliser une cible du matériau à déposer, par exemple de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ou pulvériser une cible métallique en présence d'un gaz réactif, par exemple une cible d'Al en présence d' $\text{O}_2$  pour obtenir de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cette méthode est appelée pulvérisation réactive. La pulvérisation réactive présente un certain avantage sur la pulvérisation directe, car elle permet de contrôler la composition du matériau déposé en faisant varier la quantité de gaz réactif introduit dans la chambre. Elle permet aussi d'augmenter la vitesse de dépôt.

Lors de la pulvérisation réactive, le gaz réactif introduit s'adsorbe sur toutes les surfaces de la chambre, dont la cible et le substrat. Il est possible de distinguer deux régimes de fonctionnement en pulvérisation réactive : le régime métallique et le régime réactif. Le régime métallique est caractérisé par un fort taux de pulvérisation et donc par une forte consommation de gaz réactif. La pression partielle de gaz réactif est donc faible, car la formation du composé sur toutes les surfaces de la chambre de dépôt consomme énormément de gaz réactif. Quand toutes les surfaces sont recouvertes du composé, la pression partielle de gaz réactif augmente. La vitesse d'oxydation de la cible devient plus importante que la vitesse d'érosion due à la pulvérisation. La surface devient empoisonnée par le gaz réactif et le taux de pulvérisation diminue, c'est le régime réactif [94]. Si le débit de gaz réactif diminue, la pulvérisation de la cible l'emporte sur l'oxydation et le système revient au régime métallique. Cette réversibilité donne lieu à un cycle d'hystérésis [95], comme présenté sur la Figure 2.7.

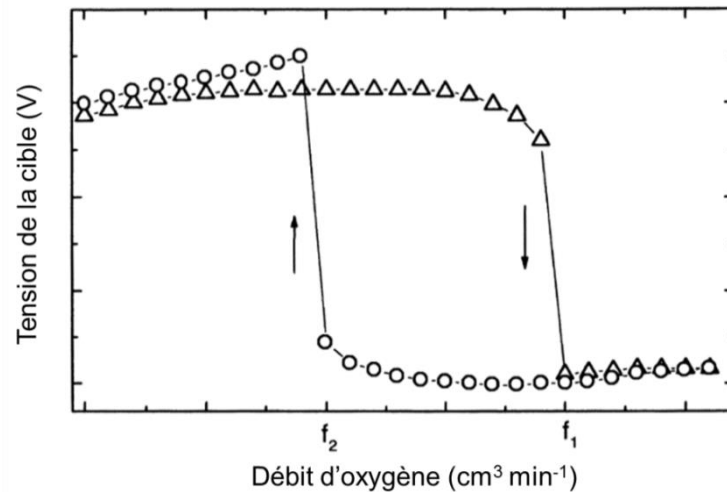


Figure 2.7 Cycle d'hystérésis observé lors d'une pulvérisation réactive [96].

L'empoisonnement de la cible peut causer des problèmes d'instabilité électrique dus à une accumulation de charges à la surface de la cible, devenue isolante. Pour résoudre ce problème, il est possible de travailler avec un courant continu pulsé. Dans ce cas, le courant est coupé à intervalles réguliers pour permettre aux charges positives accumulées à la surface de la cible d'être neutralisées par les électrons présents dans le plasma, au voisinage de la cible, comme expliqué sur la Figure 2.8. Les durées de phases de courant négatif et de coupures du courant doivent être inférieures au temps de claquage, qui est de l'ordre d'une dizaine de microseconde. Pour réduire le temps de décharge, il est possible d'utiliser une pulsation bipolaire, c'est-à-dire d'appliquer alternativement une tension négative, puis positive, qui permet d'attirer les électrons vers la cible et de favoriser la décharge [97].



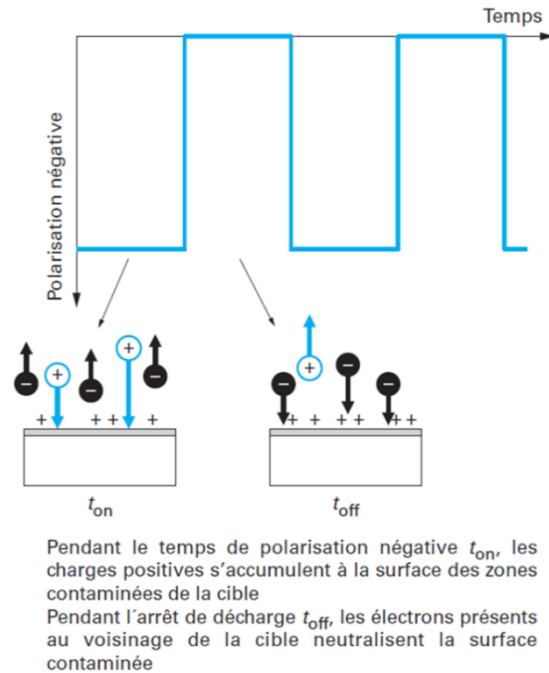


Figure 2.8 Principe de neutralisation des charges à la surface de la cible par application d'un courant pulsé [97].

## 2.2.4 Description de l'équipement

Tous les dépôts réalisés lors de cette thèse l'ont été par pulvérisation cathodique magnétron en courant pulsé.

La machine de dépôt est composée d'un bâti, dans lequel deux pompes, une primaire à palette et une turbomoléculaire, permettent d'atteindre un vide secondaire. Une vanne de laminage permet de contrôler la pression pendant le dépôt. Deux lignes de gaz sont raccordées à la machine (Ar et O<sub>2</sub>), permettant de réaliser des dépôts par pulvérisation réactive. Un système de vannes et de débitmètre permet de contrôler le débit de gaz indépendamment de la pression.

Deux cibles rectangulaires de 21x9 cm<sup>2</sup> sont montées sur des cathodes pourvues d'aimants pour utiliser le procédé magnétron. Un générateur de puissance alimente les cibles, avec une tension maximum de 800 V et un courant maximum de 2 A.

Il n'y a pas de possibilité d'imposer une température au substrat pendant le dépôt dans cet équipement ; la température a été mesurée à environ 80°C. Un porte échantillon monté sur un rail, à une distance de 9 cm des cibles, permet de déplacer les échantillons devant une cible ou l'autre. Le déplacement de ce porte échantillon se fait via un moteur dont la mise en marche et l'arrêt sont contrôlés par un interrupteur et un affichage de la position du chariot. Les

multicouches développés dans cette étude sont obtenus en allumant alternativement les cibles de platine et d'alumine et en déplaçant le porte échantillon devant la cible correspondante. Une photographie montrant la position des deux cibles et celle du porte-échantillon mobile est présentée sur la Figure 2.9.

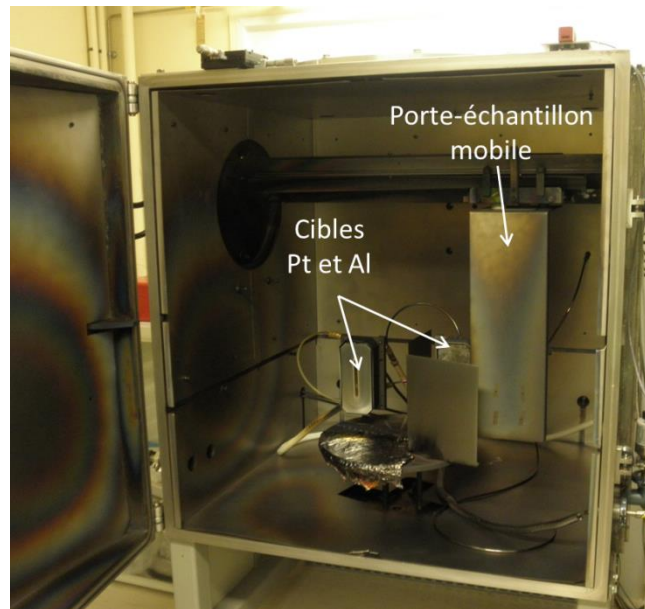


Figure 2.9 Photographie du réacteur de dépôt montrant la position relative des cibles et du porte-échantillon.

## 2.3 Méthodes de caractérisations

### 2.3.1 DRX

L'utilisation de la diffraction des rayons X (DRX) a permis d'étudier la cristallinité des couches et d'identifier les phases en présence. La comparaison des diffractogrammes avant et après vieillissement a permis de mettre en évidence les changements microstructuraux induits par le vieillissement.

La DRX est une technique très employée pour analyser la structure cristalline d'un matériau. Cette technique consiste à envoyer une onde de rayons X sur le matériau à analyser, puis à mesurer l'onde réfractée par le réseau cristallin du matériau. Plus de détails sur l'interaction entre les rayons X et le réseau cristallin sont donnés en Annexe A.

Chaque phase cristallisée présente un ensemble de pics de diffraction, appelé diffractogramme, qui lui est propre, car la position des pics dépend des paramètres élémentaires de la maille cristalline. Le diffractogramme peut donc être considéré comme la signature d'une

phase précise. Il est ainsi possible d'identifier une phase inconnue en comparant son diffractogramme à ceux de matériaux de référence, comme ceux contenus dans les fiches JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard).

L'utilisation de la DRX pour l'étude des couches minces est limitée par la capacité qu'ont les rayons X à pénétrer loin dans la matière. Dans le cas de films minces, il peut être difficile de différencier les pics de la couche à analyser des pics produits par le substrat. Pour résoudre ce problème, il est possible d'utiliser la diffraction en incidence rasante (Grazing Incidence X-ray Diffraction GIXD). En effet, la pénétration des rayons X dans le matériau augmente régulièrement avec l'angle d'incidence. Faire varier l'angle d'incidence permet donc de sélectionner la profondeur à étudier. Mais l'intensité réfléchie aux petits angles étant faible, cette méthode nécessite des temps de comptage plus longs que la DRX classique [98].

### 2.3.2 TEM

La microscopie électronique permet de dépasser les limites de résolution de la microscopie optique et d'observer des détails dont la taille est inférieure à la dizaine de nanomètres. Il existe deux principaux types de microscopes électroniques : le microscope électronique à balayage (Scanning Electron Microscope ou SEM) et le microscope électronique en transmission (Transmission Electron Microscope ou TEM).

Le TEM fait interagir un faisceau d'électrons avec l'échantillon à analyser et recueille les électrons qui ont traversé l'échantillon. Il en existe deux sortes, qui vont apporter des informations différentes sur l'échantillon, les électrons transmis et les électrons diffractés, comme le montre la Figure 2.10.

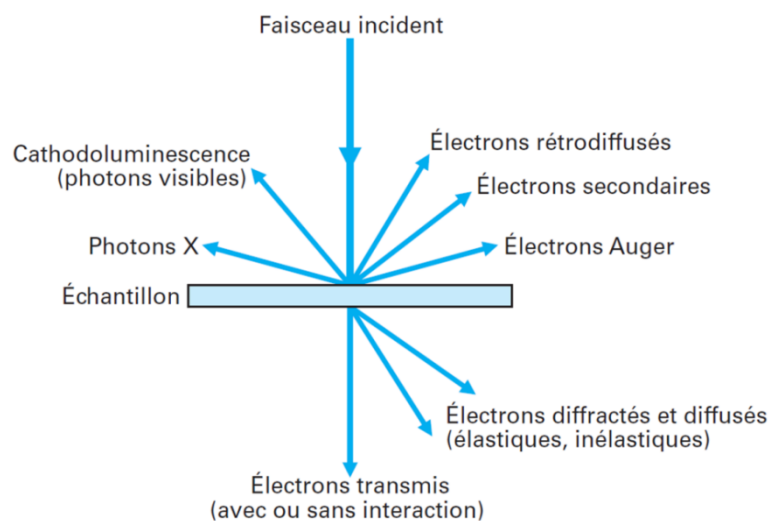
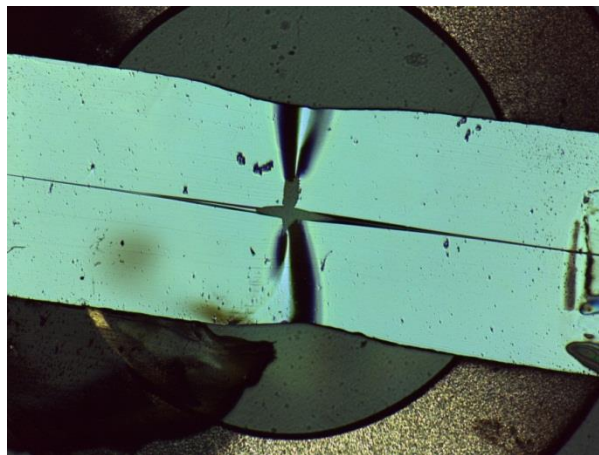


Figure 2.10 Schéma des différents rayonnements émis dans un TEM [99].

Les électrons transmis permettent d'obtenir une image en transparence de l'échantillon, alors que les électrons diffractés permettent d'obtenir des figures de diffraction, qui donnent des informations sur la structure cristalline de l'échantillon. Il est aussi possible de mesurer les rayons X émis lors de l'interaction des électrons avec l'échantillon, pour obtenir des informations sur la chimie du matériau. Cette technique est appelée EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry ou analyse dispersive en énergie).

La principale difficulté liée à l'utilisation du TEM est due au fait que cette technique nécessite des échantillons extrêmement fins, pour que les électrons puissent les traverser. Des étapes de préparation sont nécessaires pour amincir suffisamment l'échantillon à observer. Pour cela, il existe plusieurs méthodes. Une des plus employées est la méthode du polissage tripode. Elle consiste à couper deux lames dans l'échantillon à observer, puis à les coller face à face avant de les affiner par polissage mécanique. La lame amincie est ensuite soumise à un bombardement ionique jusqu'à percer un trou dans l'échantillon, sur les bords duquel la lame est suffisamment mince pour être observée au TEM. Le cliché d'une telle lame est donné sur la Figure 2.11.



**Figure 2.11 Image en microscopie optique d'une lame TEM amincie par polissage tripode.**

Une autre méthode consiste à venir découper directement une lame très fine à partir de la surface de l'échantillon grâce à une sonde ionique focalisée (FIB pour focused ion beam). Pour cela, on vient creuser une tranchée de chaque côté de la lame avant de l'extraire. Cette méthode permet un meilleur contrôle de l'épaisseur de la lame et évite de la détériorer, à condition de déposer une couche de protection sur la surface à prélever pour la protéger du bombardement ionique.

Pour réaliser des images en vue de surface, il est aussi possible d'effectuer un dépôt fin sur une grille de cuivre ultra fine, recouverte de carbone.

L'utilisation du TEM est indispensable pour obtenir des images des couches et visualiser les structures déposées. Cela permet aussi de mesurer avec précision l'épaisseur des couches, d'analyser la chimie des matériaux et de mettre en évidence l'effet du vieillissement sur la microstructure des couches et sur la structure des absorbeurs.

### 2.3.3 GDS

La GDS (Glow Discharge Spectroscopy ou GDOS pour Glow Discharge Optical Spectroscopy) est une méthode d'analyse chimique, qui permet d'obtenir un profil de composition dans la profondeur du matériau.

Cette méthode est basée sur la pulvérisation des atomes de l'échantillon, par un processus similaire à celui qui permet d'arracher les atomes d'une cible dans le cas du dépôt par pulvérisation. L'échantillon à analyser, qui constitue la cathode du système, est placé dans une chambre renfermant un gaz plasmagène. Sur les côtés de la chambre se trouve l'anode, comme le montre la Figure 2.12. Les atomes arrachés à l'échantillon sont excités par l'interaction avec le plasma et émettent des photons lors de leur désexcitation. Ces photons ont une énergie caractéristique d'un élément chimique donné. Leur détection au cours de la pulvérisation de l'échantillon permet de dresser un profil de composition chimique. La détection de ces raies d'émission se fait généralement par le biais d'un photomultiplicateur. Des précisions théoriques sont données en Annexe B.

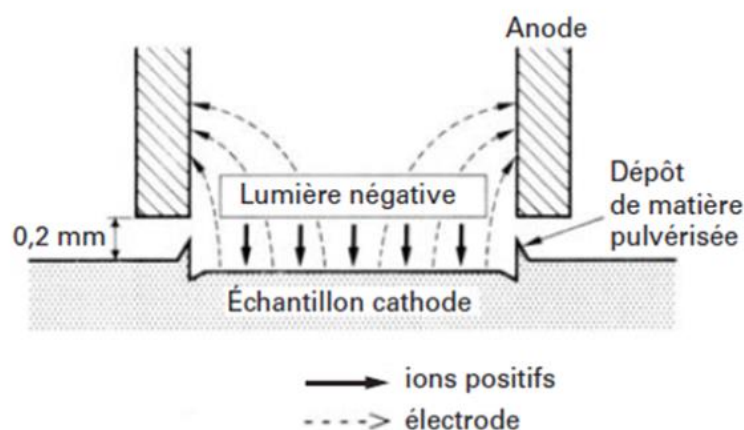


Figure 2.12 Schéma de principe de la GDS [100].

Mais la GDS présente certaines limites dans l'analyse des couches surfaciques. Premièrement, la résolution se dégrade avec la profondeur, à cause de la rugosité initiale de l'échantillon, de sa structure et des conditions d'analyse. La structure de l'échantillon influe beaucoup sur la précision des mesures. En effet, dans le cas d'un matériau complexe,

polycristallin et fortement texturé, la pulvérisation peut se faire préférentiellement dans certaines zones, qui vont être gravées plus vite que le reste. Cette pulvérisation préférentielle va causer une perte de précision dans la détection en profondeur des éléments. La vitesse d'érosion dépend aussi des éléments pulvérisés, ce qui peut fausser la quantité détectée pour les éléments qui ont la plus grande vitesse d'érosion. De plus, le fond du cratère n'est généralement pas plan, comme montré sur la Figure 2.12. Dans le cas de couches minces, cela peut rendre l'interprétation des profils difficiles, puisque pendant la gravure d'une couche, des éléments de la couche d'en dessous peuvent être détectés par endroit.

Cette technique a permis d'obtenir des profils de composition des absorbeurs et de mettre en évidence la diffusion des espèces chimiques au cours du vieillissement. Mais ces résultats doivent être interprétés avec précaution, du fait des limitations de cette technique d'analyse.

#### 2.3.4 Mesures optiques

Pour les applications visées dans cette thèse, les propriétés optiques des matériaux et des structures réalisées sont primordiales. Des mesures optiques ont donc été réalisées sur de nombreux échantillons.

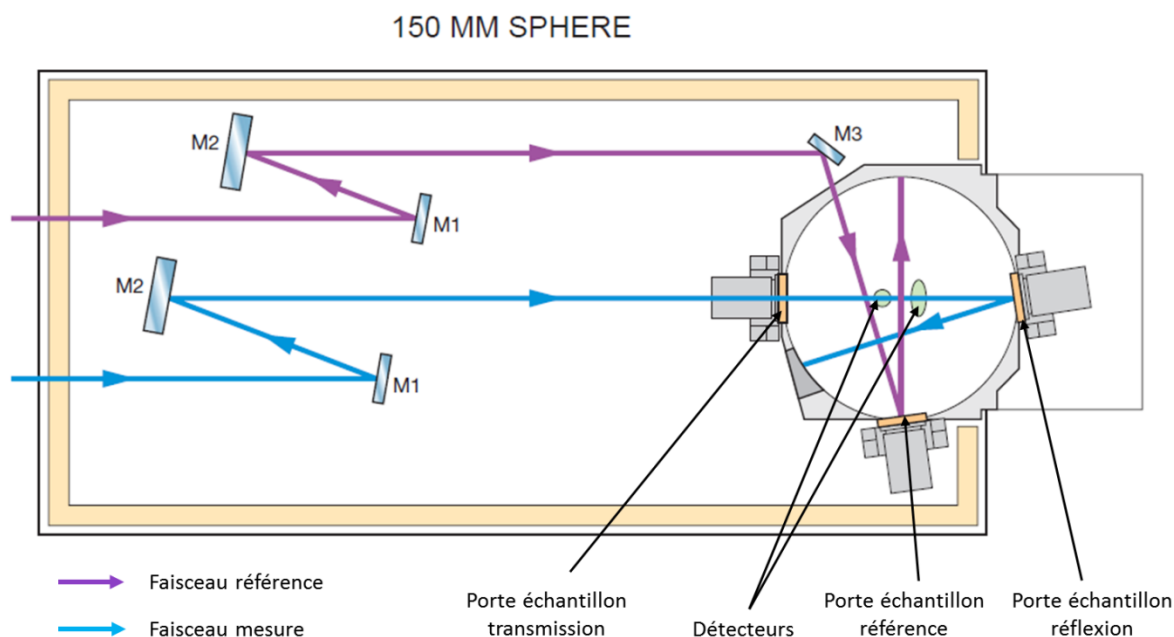
Les deux principales grandeurs mesurées sont le coefficient de réflexion ou réflectivité (R) et le coefficient de transmission (T). Le coefficient d'absorption (A) est calculé à partir des coefficients précédents. Chacun de ces coefficients est défini comme un rapport d'intensité. Ces différents coefficients sont reliés entre eux par la loi suivante :

$$R + T + A = 1 \quad (2-35)$$

Cette loi permet de calculer l'un de ces coefficients en connaissant les deux autres. En pratique, les mesures sont faites sur R et T, et A est obtenu par calcul à partir des deux valeurs mesurées. Ces mesures sont effectuées grâce à un spectrophotomètre, qui permet de mesurer la réflexion et la transmission d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde.

Les spectrophotomètres sont en général classés selon leur domaine de longueurs d'onde. On distingue les spectrophotomètres ultraviolet-visible des spectrophotomètres infrarouge. Un spectrophotomètre est composé de plusieurs éléments : une ou plusieurs lampes qui émettent dans un certain domaine de longueurs d'onde, un monochromateur qui diffracte la lumière incidente pour séparer les différentes longueurs d'onde, un porte échantillon et un ou plusieurs détecteurs selon la gamme spectrale étudiée. Il peut aussi être équipé d'une sphère

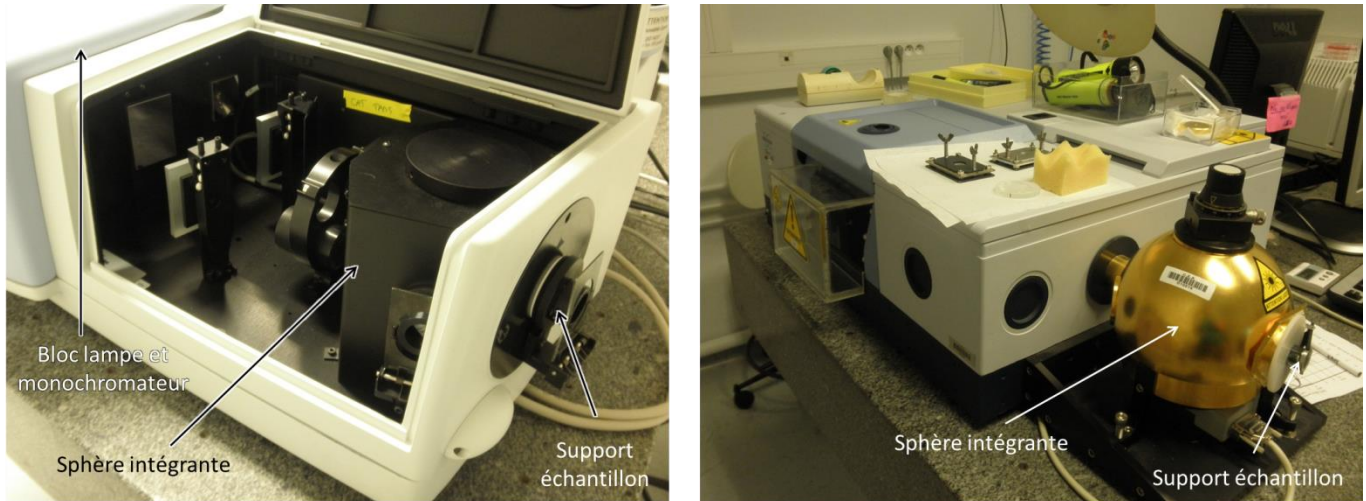
d'intégration, qui permet de mesurer toute la lumière transmise ou réfléchiée par l'échantillon (spéculaire et diffuse). L'intérieur de la sphère d'intégration est recouvert d'un revêtement spécifique, dont la nature dépend de la gamme spectrale étudiée, qui a pour propriété de réfléchir la lumière de manière diffuse en tous points de la sphère et quelle que soit la direction d'origine du faisceau lumineux. Cela permet de mesurer la réflexion ou transmission spéculaire et diffuse d'un échantillon. Un schéma de sphère intégrante est présenté sur la Figure 2.13.



**Figure 2.13 Schéma de fonctionnement du module sphère intégrante du spectrophotomètre UV-visible (Source : Perkin-Elmer).**

Dans cette étude, deux spectrophotomètres ont été utilisés, l'un dans le visible et l'ultraviolet (250 nm à 2.5  $\mu\text{m}$ ) et le deuxième dans l'infrarouge (2 à 20  $\mu\text{m}$ ), pour couvrir la gamme de longueurs d'onde de 250 nm à 20  $\mu\text{m}$ . Ces deux spectrophotomètres sont présentés sur les images de la Figure 2.14.





**Figure 2.14 Photographies des deux spectrophotomètres employés dans cette étude : visible à gauche et infrarouge à droite.**

Le spectrophotomètre ultraviolet-visible est un modèle Lambda 950 de Perkin Elmer et le spectrophotomètre infrarouge est un modèle Equinox 55 de Brucker. Le raccordement des deux spectres obtenus se fait à  $2\mu\text{m}$ . Ces mesures ont permis de calculer l'absorption et l'émissivité des absorbeurs, grâce aux formules suivantes [12] :

$$\alpha = \frac{\int_0^{+\infty} (1 - R) * I_{sol} * d\lambda}{\int_0^{+\infty} I_{sol} * d\lambda} \quad (2-36)$$

$$\varepsilon = \frac{\int_0^{+\infty} (1 - R) * I_{\lambda} * d\lambda}{\int_0^{+\infty} I_{\lambda} * d\lambda} \quad (2-37)$$

où  $\alpha$  est l'absorption,  $\varepsilon$  est l'émissivité,  $R$  la réflectivité,  $\lambda$  la longueur d'onde,  $I_{sol}$  l'énergie solaire en fonction de la longueur d'onde et  $I_{\lambda}$  l'énergie émise par le corps noir en fonction de la longueur d'onde pour une température donnée. Pour ces calculs, une température de  $650^{\circ}\text{C}$  a été choisie et a été utilisée pour les tests de vieillissement. Pour illustration, la Figure 2.15 présente le spectre solaire AM 1.5, le spectre d'émission d'un corps noir à  $650^{\circ}\text{C}$  et un spectre de réflectivité mesuré sur un absorbeur avec un réflecteur infrarouge en platine.



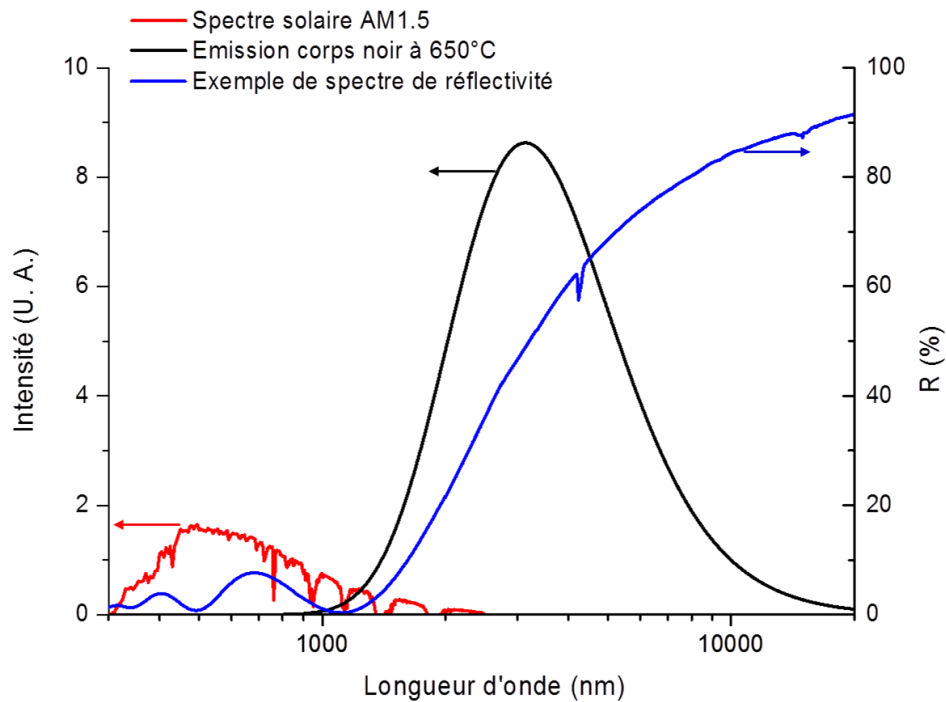


Figure 2.15 Spectre solaire AM 1.5, spectre d'émissivité du corps noir à 650°C et spectre de réflectivité mesuré sur un absorbeur avec réflecteur infrarouge en platine.

Avant toute mesure, les spectrophotomètres sont calibrés par la mesure d'un échantillon de référence. Dans le cas du spectrophotomètre visible, cette référence est en Spectralon®, un polymère extrêmement diffusant qui sert aussi de revêtement intérieur pour les sphères intégrantes. Pour la mesure dans l'infrarouge, la référence est une surface diffusante, recouverte d'or. Cette différence de calibration pourrait induire un léger décalage entre les mesures sur le spectrophotomètre visible et infrarouge.

## 2.4 Vieillessement

Des tests de vieillissement ont été réalisés sous air, dans un four Nabertherm model LH 15/14, qui ne permet pas de travailler sous atmosphère contrôlée, mais peut monter à des températures de 1400°C sur des durées de plusieurs heures.

La température de fonctionnement visée pour les absorbeurs étant de 650°C, c'est cette température qui a été fixée pour les tests de vieillissement. Ces vieillissements ont été réalisés sous air, pour s'approcher au plus des conditions d'utilisation réelles des absorbeurs. Un premier vieillissement de 5 min a été réalisé, pour tester l'effet de la montée en température. Des mesures optiques ont été réalisées après ce vieillissement pour étudier les changements provoqués par le vieillissement. Un nouveau test de vieillissement avec un pallier de 10 h a été réalisé et suivi d'une mesure optique. Les échantillons ont ensuite été vieillis 40 h, pour

atteindre un total de 50 h à 650°C et de nouvelles mesures optiques ont été réalisées. Les échantillons ont ensuite subi des vieillissements de 50 h, entrecoupés de mesures optiques, jusqu'à atteindre un temps de vieillissement total de 300 h. La Figure 2.16 montre le four Nabertherm utilisé pour ces tests de vieillissement.



Figure 2.16 Photographie du four Nabertherm utilisé pour les vieillissements à 650°C.



## **3 Chapitre 3 : Développement du procédé de dépôt et caractérisation des couches unitaires**

Le dépôt de structures multicouches pour des applications optiques demande un très bon contrôle des épaisseurs et donc du procédé de dépôt. C'est particulièrement le cas pour les couches de platine, qui devront avoir des épaisseurs de quelques nanomètres à une dizaine de nanomètres. Des procédés de dépôt spécifiques ont dû être développés pour l'alumine et le platine. La mise au point de chacun de ces procédés est décrite dans ce chapitre.

Des mesures optiques et des analyses de la microstructure et de la morphologie des couches ont été menées pour s'assurer de la compatibilité des couches obtenues avec l'application à des absorbeurs sélectifs. L'impact du procédé de dépôt séquentiel sur les différentes couches a été étudié.

Les dépôts obtenus ont été soumis à un vieillissement de 10 h à 650°C sous air, pour s'assurer de leur stabilité en température.

Ce chapitre traitera dans un premier temps du développement du procédé de dépôt de l'alumine et de l'analyse de la microstructure de ce dépôt. Des mesures optiques par spectrophotométrie ont permis d'obtenir les lois d'indice de l'alumine, qui seront utilisés pour les simulations par la suite. L'effet d'un vieillissement de 10 h à 650°C sous air sur ces couches a aussi été étudié.

Par la suite sera développé le procédé de dépôt des couches de platine. Des mesures optiques ont aussi été menées pour obtenir les indices optiques du platine. Une étude de l'impact du dépôt de couche d'alumine sur une couche fine de platine a été réalisée. Des analyses après vieillissement ont été réalisées sur ces couches de platine encapsulées dans de l'alumine pour tester leur stabilité en température.

### **3.1 Développement du procédé de dépôt et caractérisation de l'alumine**

Les dépôts d'alumine ont été réalisés à partir d'une cible d'aluminium, en présence d'oxygène. La vitesse de dépôt pour un dépôt réactif est plus faible que dans le cas du dépôt d'un métal pur, comme cela a été vu au chapitre 2. Une puissance élevée, de 600 W, a été choisie. Une pression faible permettant d'obtenir des dépôts plus denses, une pression de 0,45 Pa a été sélectionnée. Le débit d'argon a été fixé à 80 sccm pour atteindre cette pression.

Comme l'alumine est un matériau isolant, le dépôt a été réalisé en DC pulsée. Plusieurs valeurs de la durée et de la fréquence des pulses ont été testées. Pour chacun de ces couples de valeurs, une courbe d'empoisonnement a été tracée. Les paramètres permettant d'obtenir la décharge la plus stable ont été sélectionnés. La durée de pulse retenue est de 0.4  $\mu$ s et la fréquence de 100 kHz. La courbe d'empoisonnement obtenue pour ces valeurs est donnée sur la Figure 3.1. Un débit de 10 sccm a été retenu pour avoir une décharge stable dans le temps.

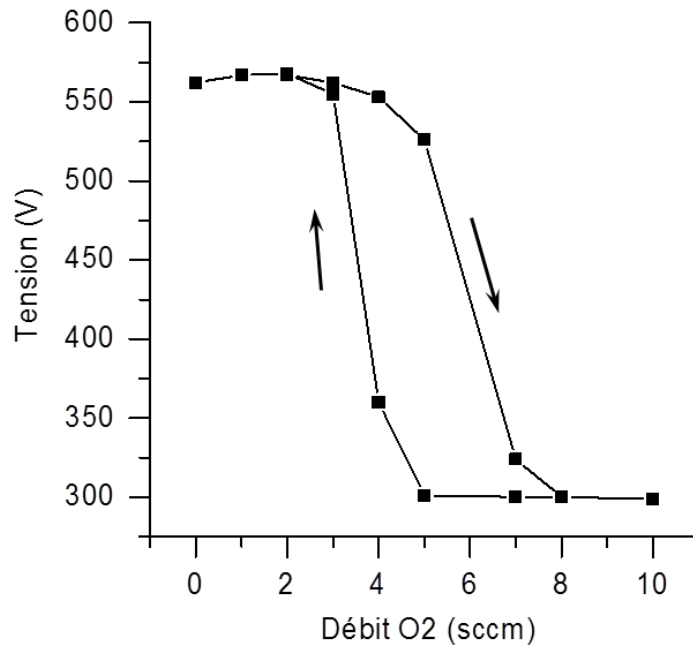


Figure 3.1 Courbe d'empoisonnement pour la cible d'aluminium, montrant l'évolution de la tension en fonction du débit d'oxygène.

Les paramètres de dépôt retenus pour le dépôt d'alumine sont résumés dans le Tableau 3.I.

Tableau 3.I Paramètres utilisés pour le dépôt d'alumine.

	Débit Ar (sccm)	Débit O <sub>2</sub> (sccm)	Pression (Pa)	Puissance (W)	Fréquence (kHz)	Temps de pulse ( $\mu$ s)
Dépôt Pt	80	10	0.45	600	100	0.4

Les dépôts ont été réalisés sur verre pour pouvoir mesurer la transmission et la réflectivité de l'alumine. Des mesures d'épaisseur sur des dépôts épais ont été réalisées pour calculer une estimation de la vitesse de dépôt. Dans ce but, des zones de l'échantillon ont été masquées avant dépôt pour laisser le substrat vierge. Ces zones permettent de mesurer la différence de hauteur entre le substrat et la surface du dépôt. Ces mesures ont été réalisées avec un profilomètre mécanique. L'épaisseur a été mesurée en quatre points par échantillon et la moyenne de ces épaisseurs a été utilisée pour calculer la vitesse de dépôt. L'épaisseur moyenne

obtenue pour un dépôt d'une heure est de  $e_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 479 \pm 16$  nm et la vitesse de dépôt est  $v_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8.0 \pm 0.3$  nm/min.

Cette estimation de la vitesse de dépôt a permis de déterminer les temps de dépôt en fonction de l'épaisseur voulue. Des dépôts d'alumine de 500 nm environ ont été réalisés pour mesurer les propriétés des couches d'alumine obtenues. L'objectif de ces mesures est d'évaluer si l'alumine obtenue possède les propriétés optiques et la stabilité thermique nécessaires à la réalisation d'absorbeurs sélectifs.

La réflectivité et la transmission de l'alumine ont été mesurées par spectrophotométrie. Le logiciel OptiLayer a permis d'obtenir les lois d'indices de l'alumine, à partir de ces mesures. L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde est tracée sur la Figure 3.2, ainsi que les indices de référence de l'alumine présents dans la base de données du logiciel. Le coefficient d'extinction obtenu est nul entre 250 et 2500 nm, comme pour les indices de référence. Ces indices seront utilisés pour optimiser les multicouches alumine-platine en simulations afin d'obtenir les propriétés optiques d'un absorbeur sélectif.

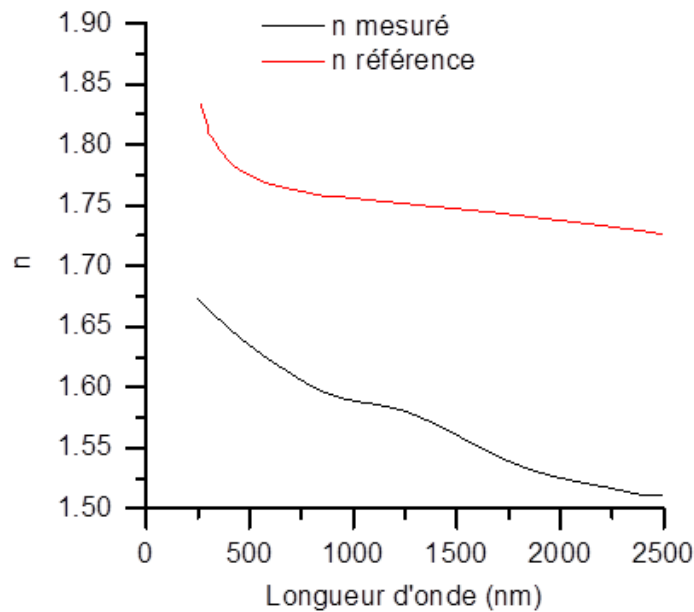


Figure 3.2 Loi d'indice de l'alumine obtenue et de l'alumine de référence présente dans la base de données du logiciel.

L'alumine est un matériau qui peut se présenter sous plusieurs phases. L'alumine obtenue à basse température est généralement amorphe. À haute température, il est possible d'obtenir la phase stable de l'alumine, la phase  $\alpha$ , aussi appelée saphir. À des températures intermédiaires se forment plusieurs phases métastables, comme les phases  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\kappa$  et  $\theta$  [101–104]. Lorsqu'elle est portée en température, l'alumine amorphe peut donc cristalliser dans l'une des phases métastables, puis évoluer vers la phase  $\alpha$  selon une séquence précise de changement de phase (amorphe  $\rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ ) [89,105] si la température est suffisamment élevée. Ces

changements de phase ont des conséquences importantes sur ses propriétés optiques, puisqu'il a été montré que l'indice optique augmente quand l'alumine cristallise [105,106]. D'après ces études, l'indice de l'alumine amorphe serait plus faible que les indices des phases cristallisées, comme le montre la Figure 3.3.

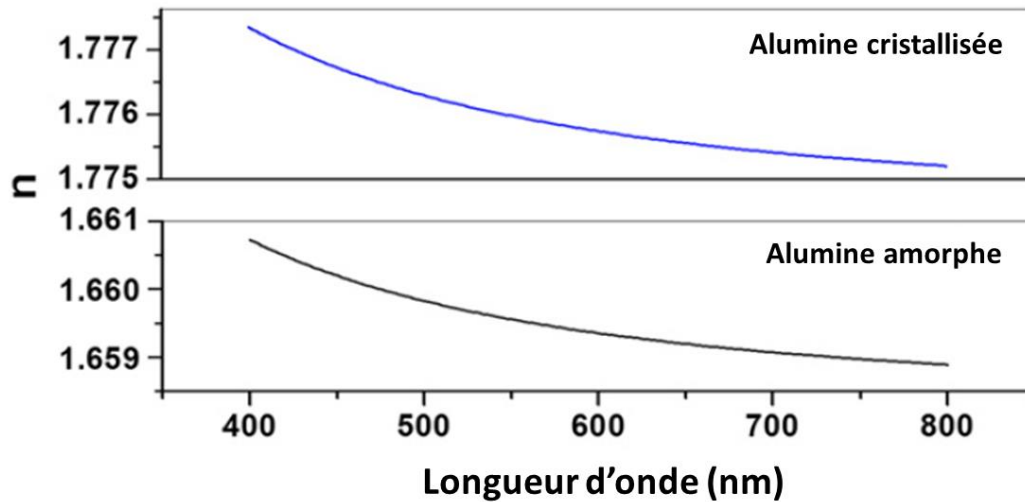


Figure 3.3 Lois d'indices d'une alumine cristallisée et d'une alumine amorphe [105].

Des analyses DRX ont été réalisées pour connaître la structure de l'alumine obtenue. Cette alumine a ensuite été chauffée à 650°C pendant 10 h sous air, pour étudier sa stabilité en température. Les diffractogrammes obtenus sur ces deux aluminas sont présentés sur la Figure 3.4 (la contribution du substrat de verre a été soustraite). La courbe rouge correspond au diffractogramme de l'alumine avant vieillissement et la courbe noire au diffractogramme de l'alumine vieillie. L'absence de pic de diffraction montre que, dans les deux cas, l'alumine est amorphe. L'alumine ne semble pas changer de microstructure après 10 h à 650°C. Ces observations sont en accord avec celles de Nayar *et al.* [105], qui ont montré que l'alumine amorphe ne cristallise qu'à partir de 800°C.

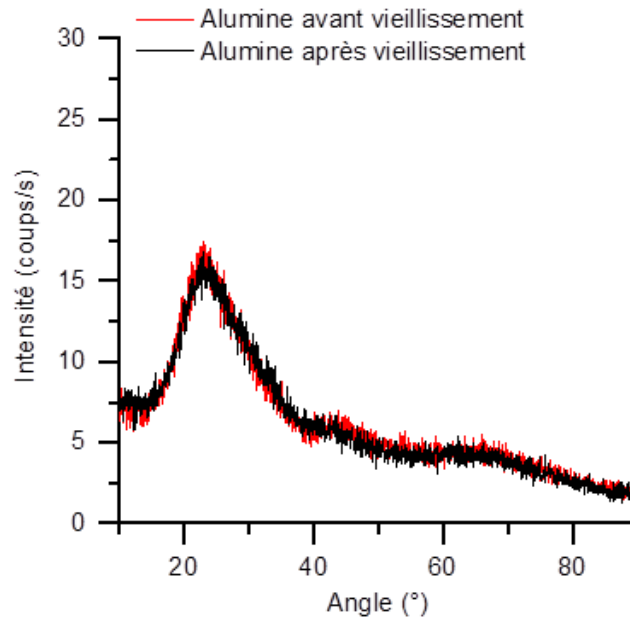


Figure 3.4 Diagrammes de diffraction d'un dépôt de 500 nm d'alumine sur verre avant (courbe rouge) et après (courbe noire) vieillissement de 10h à 650°C sous air.

Pour l'utilisation de cette alumine dans des absorbeurs sélectifs à haute température, il est important que les propriétés optiques de l'alumine n'évoluent pas avec la température. Des mesures optiques par spectrophotométrie ont été réalisées pour s'en assurer. Les spectres de réflectivité et de transmission obtenus sont présentés sur la Figure 3.5.

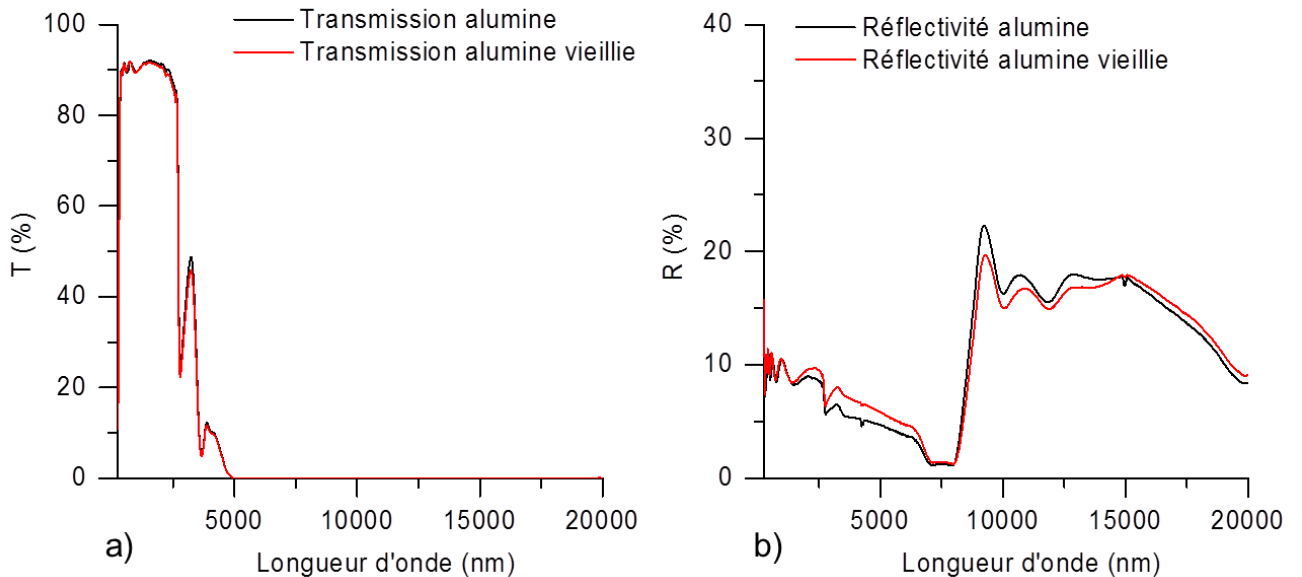


Figure 3.5 Spectres de transmission et de réflectivité pour un échantillon de 500 nm d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  vieilli pendant 10h à 650°C.

Les résultats présentés sur la Figure 3.5 montrent que la réflectivité et la transmission de l'alumine déposée ne changent pas après un vieillissement de 10 h à 650°C sous air.



Des mesures optiques par spectrophotométrie ont permis d'extraire les lois d'indice de l'alumine, qui seront utilisées lors des simulations numériques présentées dans le chapitre 4.

L'analyse de la microstructure et des propriétés optiques de l'alumine, avant et après vieillissement à 650°C pendant 10 h sous air, ont permis de déterminer que l'alumine obtenue est stable à cette température.

### 3.2 Développement du procédé de dépôt et caractérisation du platine

Le développement d'absorbeurs multicouches nécessite le dépôt de couches métalliques très fines, de l'ordre de quelques nanomètres d'épaisseur et qui doivent être continues. La continuité des couches de platine est importante car cela permet d'avoir des couches stables en température. En effet, une couche constituée de particules de platine risquerait de se comporter comme un cermet lors du vieillissement. Un phénomène de diffusion apparaîtrait pour réduire la distribution en taille des particules, comme cela a été mis en évidence par Maaza [54,55].

Lors de la réalisation de l'absorbeur, les dépôts de platine et d'alumine doivent s'enchaîner. Les paramètres de dépôt du platine doivent donc être les plus proches possibles de ceux employés pour le dépôt d'alumine. Par exemple, le débit d'argon utilisé pour l'alumine a été conservé, ainsi que la pression de travail.

La vitesse dépôt augmentant avec la puissance, une puissance faible, de 200 W, a été choisie.

La pression maintenue dans la chambre joue un rôle important sur la morphologie du dépôt et sur la vitesse de dépôt [107]. Elle influe notamment sur la continuité des couches. Un premier essai de dépôt a été réalisé avec une pression de 0,45 Pa, pour conserver celle utilisée pour le dépôt d'alumine. À cette pression, il a été impossible d'amorcer la décharge de la cible de platine. La pression a donc été augmentée graduellement, jusqu'à obtenir une décharge stable. La décharge s'est stabilisée à partir d'une pression de 0,54 Pa, c'est donc cette pression qui a été conservée par la suite.

Les paramètres de dépôt retenus pour le platine sont résumés dans le Tableau 3.II.

**Tableau 3.II Paramètres utilisés pour le dépôt du platine.**

	Débit Ar (sccm)	Débit O <sub>2</sub> (sccm)	Pression (Pa)	Puissance (W)	Fréquence (kHz)	Temps de pulse (μs)
Dépôt Pt	80	0	0.54	200	100	2

Des mesures d'épaisseur sur des dépôts épais ont été réalisées pour calculer une estimation de la vitesse de dépôt. Dans ce but, des zones de l'échantillon ont été masquées avant dépôt pour laisser le substrat vierge. Ces zones permettent de mesurer la différence de hauteur

entre le substrat et la surface du dépôt. Ces mesures ont été réalisées avec un profilomètre mécanique. L'épaisseur a été mesurée en quatre points par échantillon et la moyenne de ces épaisseurs a été utilisée pour calculer la vitesse de dépôt. L'épaisseur moyenne obtenue pour un dépôt de 15 min est de  $e_{Pt} = 219 \pm 16$  nm et la vitesse de dépôt est  $v_{Pt} = 14.6 \pm 1.1$  nm/min. Cette vitesse de dépôt est élevée, comparée aux épaisseurs à déposer. Pour réduire la vitesse de dépôt, la puissance devrait être diminuée. Or la puissance minimale pour amorcer la décharge de la cible de platine est de 200 W à cette pression.

Sur une couche épaisse de platine, des mesures optiques ont été réalisées par spectrophotométrie. Ces mesures ont été réalisées à différents angles d'incidence ( $8^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $40^\circ$  et  $60^\circ$ ) dans le visible pour déterminer la loi d'indice du platine. Les spectres mesurés pour les différents angles sont présentés sur la Figure 3.6.

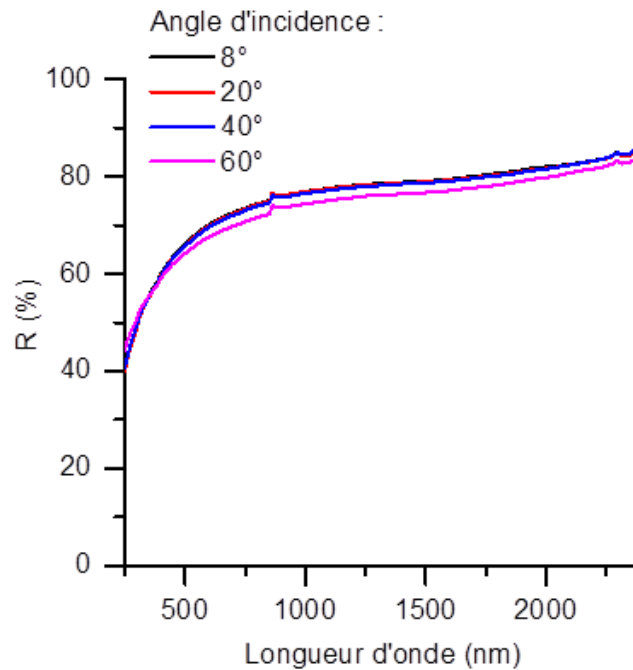


Figure 3.6 Spectres de réflectivité d'une couche de platine pour différents angles d'incidence.

Les indices obtenus dans le visible étant très proches des indices optiques de référence du platine, les indices de référence ont été utilisés pour avoir aussi les indices dans l'infrarouge. Les indices  $n$  et  $k$  du platine sont tracés en fonction de la longueur d'onde sur la Figure 3.7.

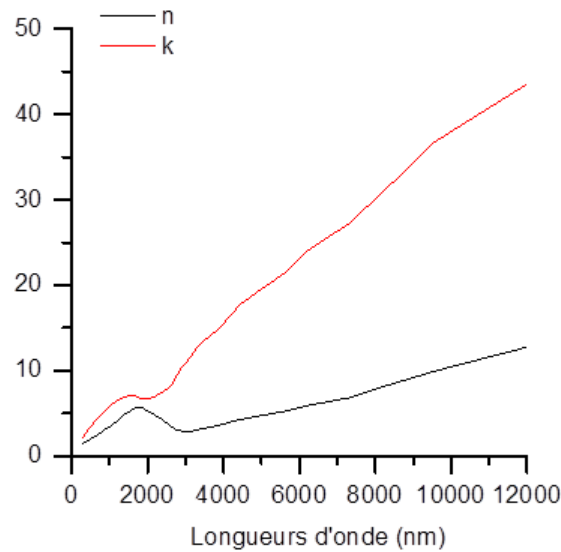


Figure 3.7 Loi d'indice de référence du platine.

Les couches de platine nécessaires à la réalisation d'un absorbeur multicouche étant très fines, leur morphologie est fortement influencée par la surface sur laquelle elles sont déposées. En effet, comme il a été mis en évidence au chapitre 2, la microstructure du substrat pourrait avoir une forte influence sur la microstructure et la morphologie des couches déposées. Pour étudier la morphologie des couches fines de platine, il a donc été nécessaire de déposer ces couches sur une couche d'alumine, comme représenté sur le schéma de gauche de la Figure 3.8.

Lors du dépôt d'un multicouche par pulvérisation, les atomes incidents impactent les sous-couches avec une certaine énergie. Ces atomes pourraient causer une interdiffusion ou des modifications structurales de la couche inférieure, surtout si celle-ci est très fine. Il est donc important d'étudier l'effet du dépôt d'une couche d'alumine par-dessus une couche mince de platine. Pour cela, des couches de platine encapsulées entre deux couches d'alumine ont aussi été étudiées, comme schématisé sur la Figure 3.8 à droite.

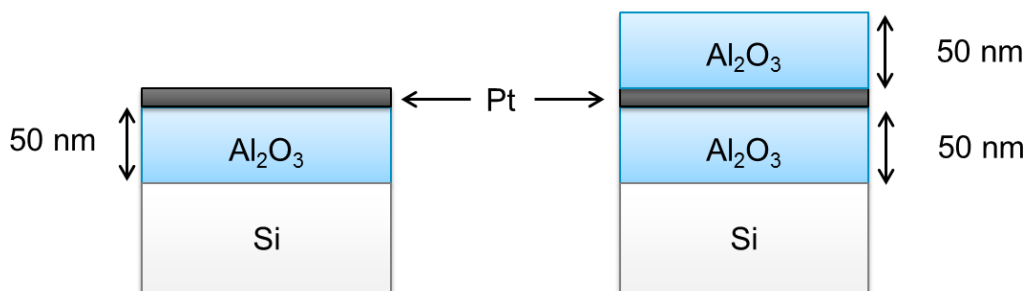


Figure 3.8 Schémas des structures platine-alumine utilisées pour la caractérisation des couches de platine.

Ces dépôts successifs ont été réalisés selon un procédé de dépôt appelé séquentiel.

Le procédé commence par la prépulvérisation de la cible d'aluminium. Cette étape a pour but de nettoyer la cible des contaminations qui pourraient se déposer dessus entre deux dépôts.

Pour cela, le porte-échantillon est placé à l'opposé de la cible d'aluminium. Une puissance de 600 W est alors appliquée sur la cathode reliée à la cible d'aluminium pour commencer la pulvérisation. Une fois la prépulvérisation effectuée, de l'oxygène est introduit dans la chambre à un débit de 10 sccm, pour commencer à former de l'alumine à la surface de la cible. Une fois les valeurs de tension et de courant stabilisées, le porte-échantillon est amené devant la cible pour commencer le dépôt.

À la fin du temps de dépôt souhaité, la puissance appliquée à la cathode de la cible d'aluminium est coupée. La cible de platine va alors être prépulvérisée. Une fois les valeurs de tension et de courant stabilisées, le porte-échantillon est placé devant la cible de platine. L'homogénéité du dépôt pourrait être améliorée en faisant effectuer au porte-échantillon un balayage devant la cible, mais le bâti utilisé n'est pas conçu pour permettre ce balayage. Les dépôts ont donc été réalisés en laissant le porte-échantillon fixe devant la cible. À la fin du temps de dépôt souhaité, la puissance appliquée à la cathode de la cible de platine est coupée.

Ces étapes vont être répétées autant de fois que nécessaire pour obtenir le nombre de couches voulues. Il est important de prépulvériser les cibles entre chaque étape pour enlever les dépôts qui peuvent se former à leur surface malgré les caches de protection.

Les temps de dépôt des couches de platine ont été estimés à partir de la vitesse de dépôt obtenue plus haut ( $v_{Pt} = 14.6 \pm 1.1$  nm/min). Des épaisseurs de 2, 5 et 10 nm ont été visées. La mesure des épaisseurs réellement déposées a permis de recalculer la vitesse de dépôt pour les épaisseurs très fines. Les temps de dépôt nécessaires sont présentés dans le Tableau 3.III.

**Tableau 3.III Temps de dépôt pour chaque épaisseur de platine visée.**

Épaisseur (nm)	2.5	5	10
Temps (s)	10	20	40

Pour des dépôts très fins, l'épaisseur influe beaucoup sur la morphologie des couches, comme l'ont notamment montré Baker *et al.* [108]. Des dépôts d'alumine de 50 nm avec une couche de platine de 2, 5 ou 10 nm d'épaisseur visée ont été réalisés sur des grilles TEM pour observer la morphologie des couches de platine. La Figure 3.9 montre les images obtenues pour les épaisseurs visées de 2 nm (Figure 3.9 a et c) et 5 nm (Figure 3.9 b et d). Les images a et b ont été obtenues par STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy). Les images c et d sont des cartographies EDS de la surface où les points rouges représentent la répartition du platine.

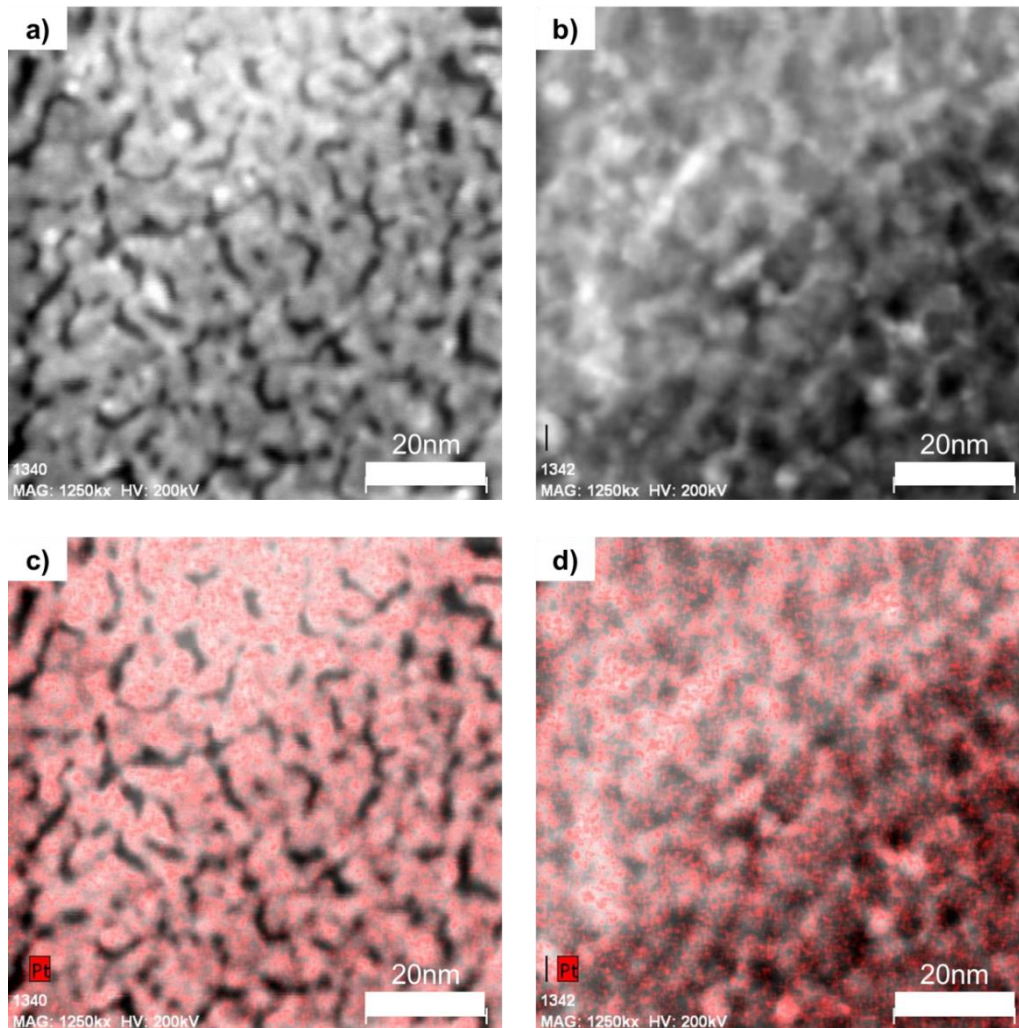


Figure 3.9 Images en vue de surface au TEM et en EDS d'une couche de platine de 2 nm (a et c) et 5 nm (b et d) sur une couche d'alumine.

Les Figure 3.9 a et c montrent que, pour une épaisseur estimée de 2nm, la couche de platine forme un réseau percolé, laissant apparaître l'alumine en noir. La couche n'est donc pas totalement continue. Les Figure 3.9 b et d montrent que la couche d'épaisseur estimée à 5 nm présente une morphologie différente. Bien qu'irrégulière, elle ne présente que très peu de porosités. Pour des épaisseurs visées de 2 et 5 nm, les couches de platine sont respectivement semi-continue et quasi-continue.

Pour étudier l'impact du dépôt d'une couche d'alumine par-dessus une couche mince de platine, une coupe pour analyse TEM a été réalisé sur un dépôt comportant une couche de platine d'épaisseur estimée à 10 nm entre deux couches d'alumine. Les images obtenues sur cette coupe sont présentées sur la Figure 3.10. L'encart en bas à droite présente un cliché de diffraction obtenu sur la couche de platine. L'analyse de ce cliché de diffraction montre que le platine est cristallin, avec une structure cubique face centrée et un paramètre de maille  $a_{(cfc)} = 3,96 \text{ \AA}$  (paramètre de maille théorique du platine :  $a_{Pt (cfc)} = 3,92 \text{ \AA}$ ). L'analyse de la couche d'alumine par diffraction électronique a confirmé sa nature amorphe.

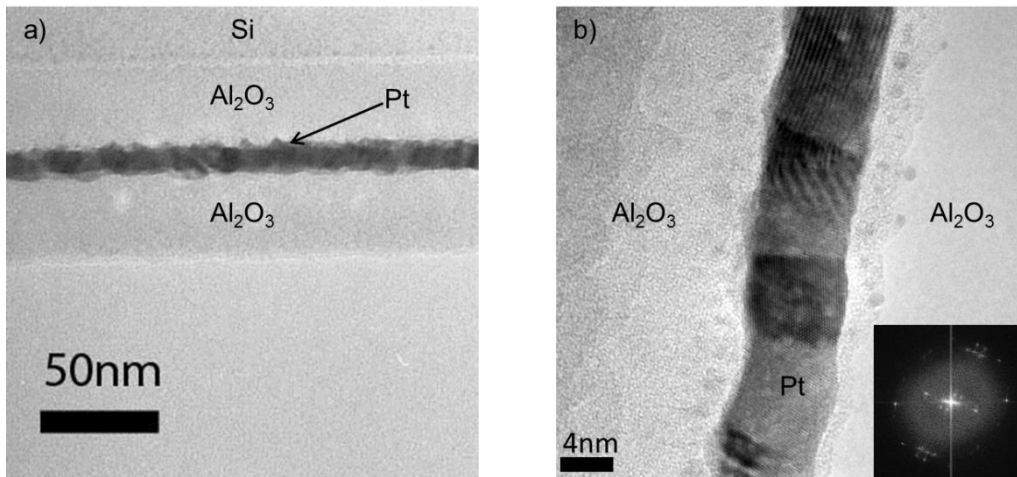


Figure 3.10 Images TEM en coupe d'une couche de platine de 10 nm entre deux couches d'alumine.

Les images de la Figure 3.10 montrent que la couche de platine est continue et constituée de nanograins. L'épaisseur de la couche varie entre 7 et 10 nm selon les points, pour une épaisseur visée de 10 nm. Cette mesure d'épaisseur a permis de recalculer la vitesse de dépôt qui était légèrement surestimée.

De chaque côté de la couche de platine, une interface composée de très petits grains est visible. Ces grains étant très petits, il est difficile d'obtenir un cliché de diffraction exploitable, mais ils sembleraient composés de platine. Il s'agit probablement de clusters de platine qui ont été incorporés à la couche d'alumine lors du dépôt. Le dépôt successif de plusieurs couches de platine et d'alumine aurait donc un effet sur la morphologie, bien qu'il soit limité à une zone d'1 ou 2 nm de chaque côté de la couche de platine. Cet effet localisé ne devrait pas nuire au dépôt d'un absorbeur multicouche. Ces images montrent bien que le dépôt d'une couche d'alumine par-dessus une couche de platine n'endommage pas la couche de platine. Le dépôt de nouvelles couches lors du dépôt séquentiel de l'absorbeur ne devrait donc pas endommager les couches inférieures.

Comme il a été montré que le procédé séquentiel permet de déposer un absorbeur multicouche sans endommager les couches inférieures, il reste à vérifier que les couches de platine obtenues ne se détériorent pas en température. Pour cela, des images TEM après vieillissement (650°C pendant 10 h sous air) ont été réalisées sur le même dépôt que les images précédentes. La Figure 3.11-a montre la couche de platine avant vieillissement et la Figure 3.11-b montre la même couche après vieillissement.



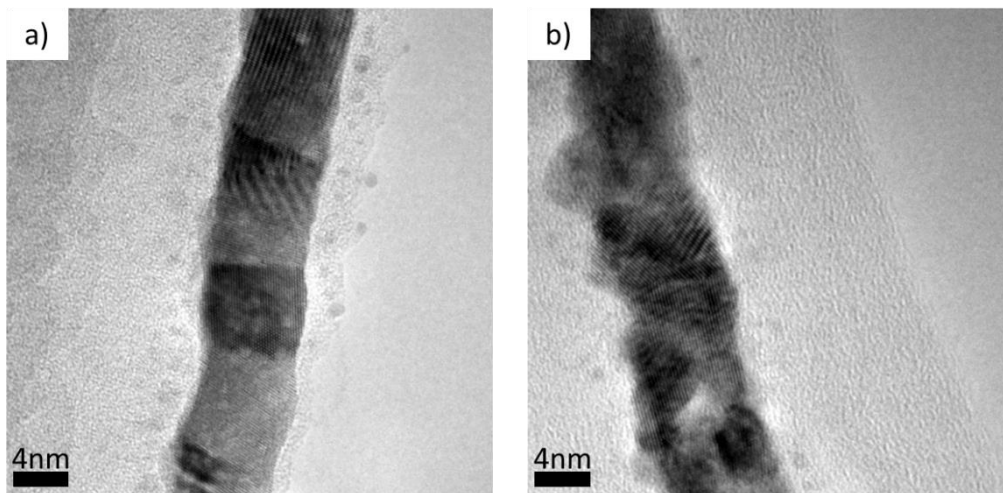
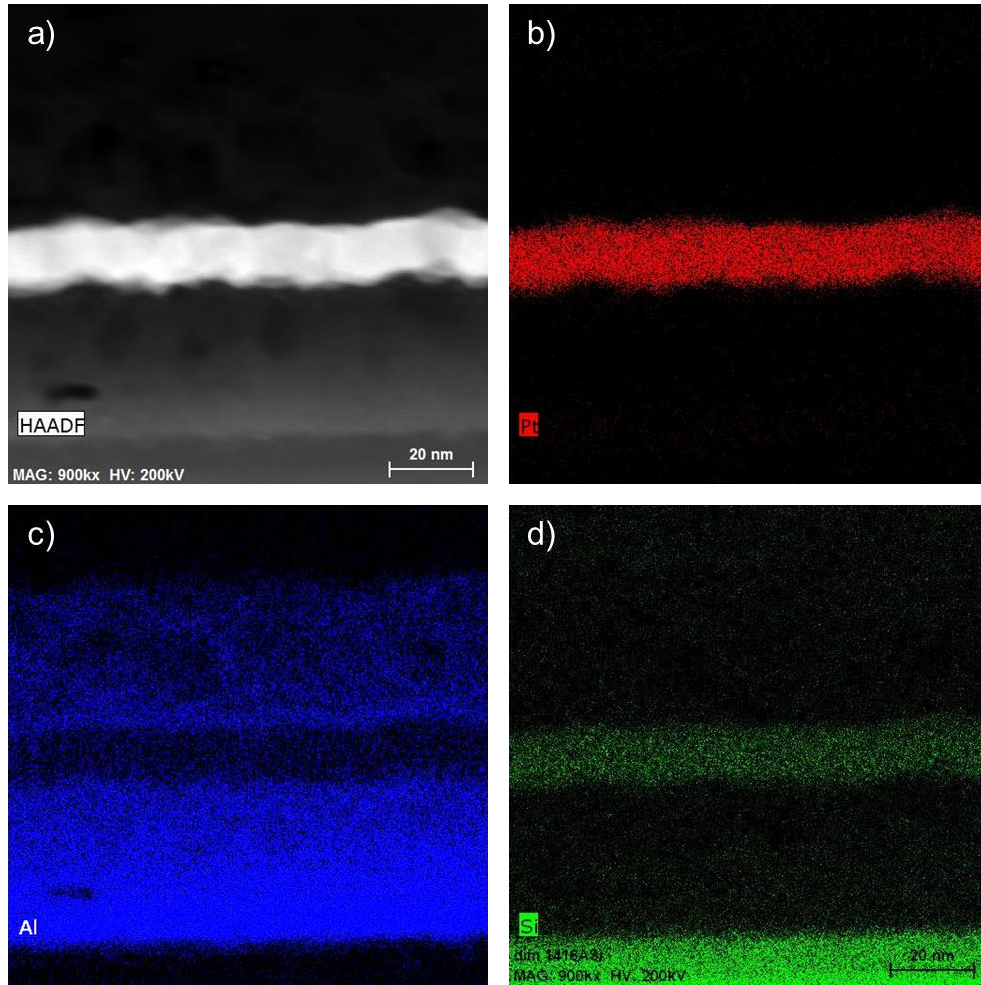


Figure 3.11 Comparaison des images TEM obtenues avant (gauche) et après (droite) vieillissement (10 h à 650°C sous air) sur une couche de platine entre deux couches d'alumine.

La comparaison de ces dépôts avant et après vieillissement ne montre pas d'évolution importante de la morphologie de la couche de platine. L'épaisseur de la couche après vieillissement est toujours comprise entre 7 et 10 nm selon les points. La couche est toujours continue et composée de nanograins de platine cristallisés, mais les interfaces semblent moins bien définies après vieillissement.

Pour vérifier qu'il n'y ait pas d'interdiffusion entre la couche de platine et les couches d'alumine, des analyses EDS ont été réalisées sur la couche de platine vieillie. Les cartographies EDS des principaux éléments (platine, aluminium et silicium) sont présentées sur la Figure 3.12. Les cartographies du platine et de l'aluminium montrent qu'il n'y a pas d'interdiffusion entre la couche de platine et les couches d'alumine. La cartographie du silicium montre une diffusion des atomes du substrat jusque dans la couche de platine. Du silicium est aussi détecté dans la couche d'alumine en contact avec le substrat, mais en faible quantité.

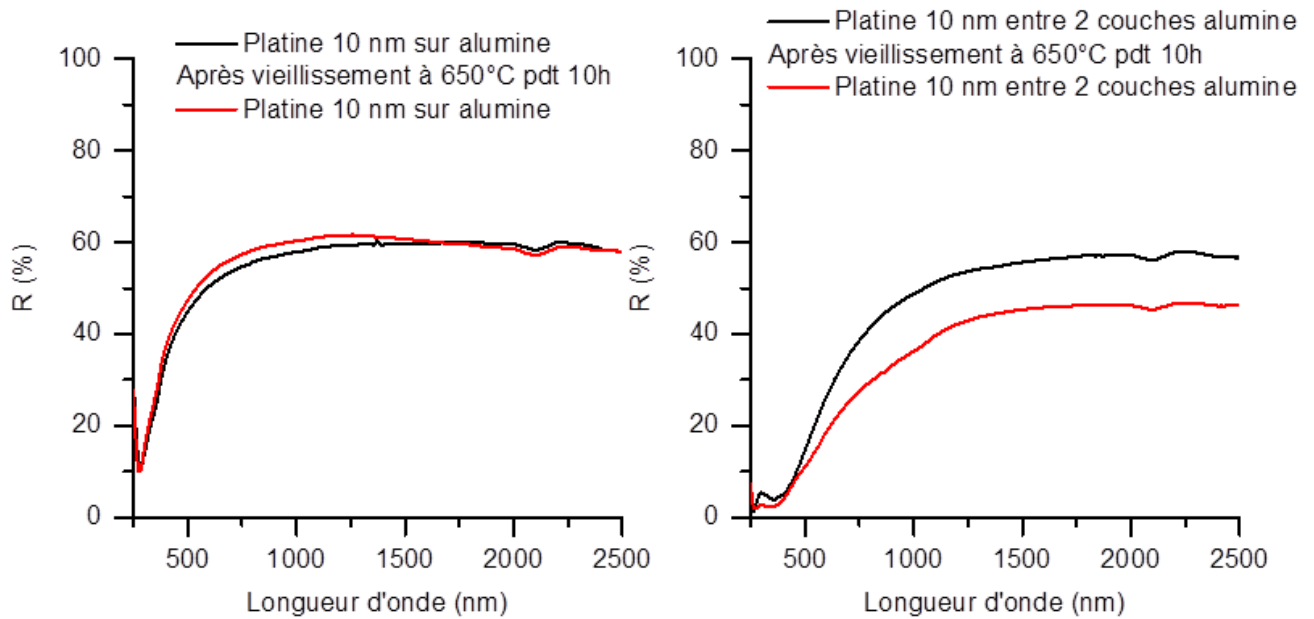
Quand il est mis en contact avec du platine à des températures entre 400 et 700°C, le silicium diffuse dans le platine pour former des siliciures de platine ( $\text{PtSi}$  ou  $\text{Pt}_2\text{Si}$ ) [109–111]. Cette affinité pourrait expliquer la diffusion sélective du silicium dans le platine.



**Figure 3.12** Cartographies EDS d'une couche de platine entre deux couches d'alumine après vieillissement pendant 10 h à 650°C sous air.

Pour évaluer l'impact de la diffusion d'un élément du substrat dans le multicouche sur les propriétés optiques, des mesures de réflectivité ont été réalisées par spectrophotométrie, sur les couches de platine avant et après vieillissement pendant 10 h à 650°C sous air. Les spectres de réflectivités obtenus sont présentés sur la Figure 3.13. La Figure 3.13-a présente les spectres avant et après vieillissement pour une couche de platine sur une couche d'alumine et la Figure 3.13-b présente les spectres avant et après vieillissement pour une couche de platine entre deux couches d'alumine. La diffusion de silicium dans la couche de platine n'a été mise en évidence que dans le cas d'une couche de platine entre deux couches d'alumine, mais le même phénomène devrait se produire dans le cas d'une couche de platine sur une couche d'alumine. La réflectivité de la couche de platine sur une couche d'alumine n'a pas évolué après 10 h à 650°C. Pour la couche de platine entre deux couches d'alumine, la réflectivité chute après 10 h à 650°C.





**Figure 3.13 Spectres de réflectivité d'une couche de platine sur une couche d'alumine (a) et d'une couche de platine entre deux couches d'alumine (b) avant et après vieillissement.**

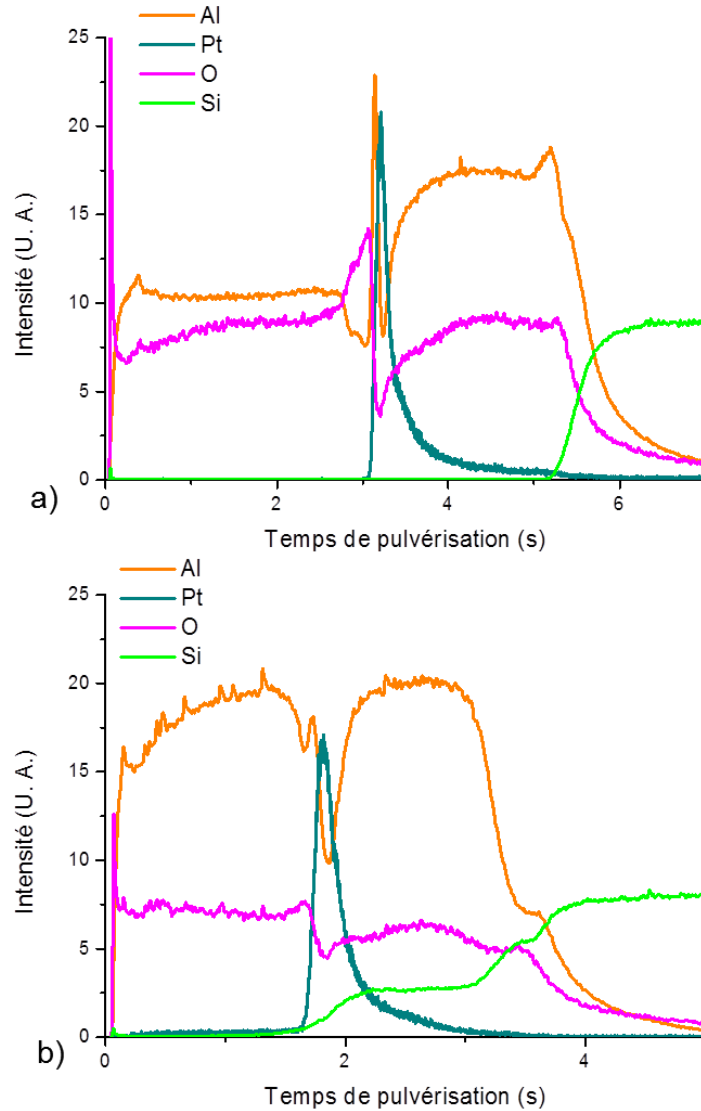
La diffusion du silicium dans le platine n'a pas ou très peu d'impact sur la réflectivité après 10 h à 650°C, puisque la réflectivité de la couche de platine sur alumine n'est pas affectée. La diminution de la réflectivité de la couche de platine entre deux couches d'alumine est donc causée par un autre phénomène.

Pour tenter de déterminer la cause de cette chute de réflectivité, des profils de composition de la couche de platine entre deux couches d'alumine ont été réalisés par GDS. Les profils obtenus sont présentés sur la Figure 3.14. La Figure 3.14-a présente le profil de la couche avant vieillissement et la Figure 3.14-b le profil après vieillissement. Les intensités présentées sur ces profils sont des intensités relatives, qui ne permettent pas de quantifier les différents éléments. Ces profils permettent de suivre l'évolution de la composition en fonction du temps de gravure.

Le profil de composition avant vieillissement montre une différence de composition entre les deux couches d'alumine, la couche supérieure ayant une composition plus pauvre en aluminium que celle en contact avec le substrat. Un pic de concentration en aluminium est aussi visible à l'interface entre la couche supérieure d'alumine et la couche de platine. Après vieillissement, cette différence de composition entre les deux couches d'alumine disparaît.

Cette différence de composition pourrait être une conséquence du procédé de dépôt. Après un premier dépôt d'alumine, l'état de la cible d'aluminium pourrait être différent de ce qu'il était à l'état initial. Cela pourrait avoir une incidence sur la pulvérisation de la cible et sur la composition du dépôt.

Après vieillissement, la composition des deux couches d'alumine est identique et le pic d'aluminium à l'interface entre le platine et l'alumine est moins marqué. Cette évolution de la composition de la couche d'alumine supérieure au cours du vieillissement pourrait expliquer, du moins en partie, l'évolution de la réflectivité du dépôt avec une couche de platine entre deux couches d'alumine.



**Figure 3.14** Profils d'analyses GDS sur une couche de platine entre deux couches d'alumine, avant (a) et après (b) vieillissement (10 h à 650°C sous air).

La comparaison des profils de composition avant et après vieillissement montre aussi la diffusion du silicium dans la couche inférieure d'alumine jusqu'à la couche de platine. La diffusion du silicium semble être bloquée par la couche de platine.

### 3.3 Conclusion

L'étude des couches unitaires d'alumine et de platine a permis de déterminer les indices optiques des matériaux obtenus par dépôt, qui seront par la suite utilisés pour les simulations nécessaires à l'optimisation des absorbeurs.

Le procédé de dépôt séquentiel ne semble pas avoir de conséquence sur la morphologie des couches, ce qui permettra d'utiliser ce procédé pour le dépôt des absorbeurs.

Lors d'un vieillissement de 10 h à 650°C sous air, une couche d'alumine unitaire n'a pas montré d'évolution de sa microstructure ni de ses propriétés optiques. Cette bonne stabilité en température permettra d'utiliser cette alumine dans les absorbeurs sélectifs à haute température.

Le même vieillissement de 10 h à 650°C sous air a été appliqué à une couche de platine entre deux couches d'alumine. La réflectivité de cette couche évolue après 10 h de vieillissement. Cela pourrait être dû à la modification de la stoechiométrie de la couche d'alumine supérieure, mise en évidence lors des analyses GDS. La diffusion de silicium jusqu'à la couche de platine ne semble pas avoir d'impact notable sur les propriétés optiques des couches.

Le chapitre 4 traitera de l'élaboration et de la caractérisation des absorbeurs multicouches platine-alumine. Dans un premier temps, l'optimisation des absorbeurs multicouches par simulation, en utilisant les indices optiques des couches unitaires d'alumine et de platine, sera développée. Ensuite, les procédés de dépôt mis au point dans ce chapitre 3 seront utilisés pour élaborer les absorbeurs. Enfin, la sélectivité optique des absorbeurs réalisés sera étudiée ainsi que leur stabilité lors du vieillissement.

## 4 Chapitre 4 : Élaboration, caractérisation et étude du vieillissement des absorbeurs multicouches

Dans le chapitre 3, les procédés de dépôt développés et utilisés dans le cadre de ce travail de thèse ont été présentés. Des mesures optiques par spectrophotométrie ont permis de déterminer les lois d'indice de l'alumine et du platine obtenus par ces procédés de dépôt. L'étude de la microstructure et de la morphologie de ces couches a permis de valider l'utilisation de ces procédés de dépôt pour la réalisation d'absorbeurs multicouches.

L'analyse de l'état de l'art présentée au chapitre 1 ayant montré l'importance du choix du réflecteur infrarouge et du substrat sur le comportement en vieillissement des absorbeurs, une attention particulière sera portée à l'impact de ces deux paramètres sur les propriétés optiques des absorbeurs et sur leur vieillissement. Pour cela, des absorbeurs avec différents réflecteurs infrarouge seront réalisés (sans réflecteur, réflecteur en molybdène et réflecteur en platine) sur différents substrats (acier, Inconel et silicium).

La première partie de ce chapitre traitera de l'utilisation de la simulation optique pour l'optimisation de la structure des absorbeurs multicouches. La deuxième partie s'attachera à décrire le procédé d'élaboration des absorbeurs. La troisième partie présentera l'étude de la compatibilité des absorbeurs développés avec l'application CSP à haute température, à travers notamment des mesures de réflectivité et des tests de vieillissement à 650°C.

### 4.1 Définition de la structure des absorbeurs par simulations numériques

Le logiciel Optilayer a permis, par plusieurs séries de simulations, d'optimiser la structure des absorbeurs multicouches, selon le procédé décrit au chapitre 2. Les indices optiques utilisés sont ceux obtenus au chapitre 3, à partir des mesures de transmission et de réflectivité des couches unitaires d'alumine et de platine. La Figure 4.1 présente un exemple des structures étudiées.

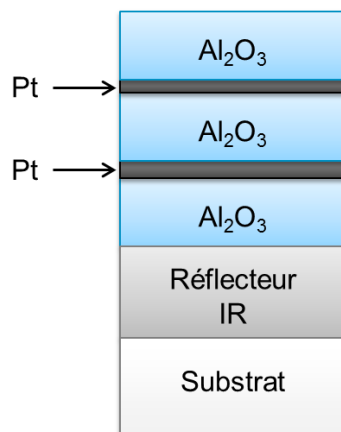


Figure 4.1 Schéma d'un exemple de structures étudiées.

Différents types de réflecteur infrarouge ont été étudiés : sans réflecteur (noté NoRefl), avec un réflecteur en molybdène (noté MoRefl) ou avec un réflecteur en platine (PtRefl). Chaque configuration a été choisie pour une raison bien précise. L'étude de l'état de l'art a montré que beaucoup de travaux utilisant le molybdène avaient été menés, en raison de ses propriétés de sélectivité intrinsèque. Le platine a été choisi pour sa résistance à l'oxydation à haute température. La configuration sans réflecteur a été choisie car elle permet d'atteindre une bonne absorption tout en simplifiant la structure. L'optimisation de la structure a été réalisée pour chacun de ces réflecteurs infrarouge.

Les différentes étapes nécessaires à l'optimisation de la structure de l'absorbeur sont décrites dans ce paragraphe.

#### 4.1.1 Choix de la cible de réflectivité

Premièrement, il a fallu définir la cible qui servira de référence au logiciel pour l'optimisation des propriétés optiques.

Une première cible a été définie en visant une valeur de réflectivité nulle entre 300 et 1700 nm et une réflectivité de 100 % entre 3000 et 20000 nm (cible 1). La plage de valeur 300-1700 nm a été choisie car elle comprend pratiquement toutes les longueurs d'onde présentes dans le spectre solaire, comme le montre la Figure 4.2, ce qui devrait permettre de maximiser l'absorption. Les deux plages de longueurs d'onde ne se recouvrent pas pour prendre en compte la pente de la transition entre faible et forte réflectivité, qui n'est pas verticale.

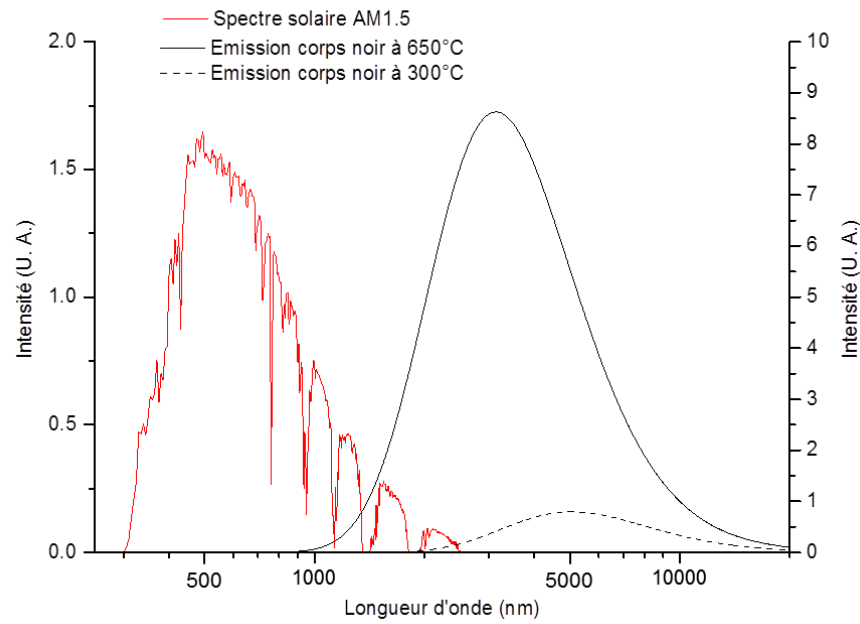


Figure 4.2 Spectre solaire AM 1.5 et émissivité du corps noir à 300 et 650°C.

Il est très difficile d'optimiser l'émissivité sans dégrader l'absorption, et inversement [27] car, à partir de 300°C, le spectre solaire et le spectre d'émission du corps noir se chevauchent, comme montré sur la Figure 4.2. Or, d'après l'équation (1-8), déjà présentée au chapitre 1, une faible augmentation de l'absorption est plus importante pour l'optimisation du rendement optique qu'une faible diminution de l'émissivité. Pour cette raison, une autre cible a été définie en visant seulement une valeur de réflectivité nulle sur la gamme de 300 à 1700 nm (cible 2).

Les deux cibles décrites sont représentées sur la Figure 4.3.

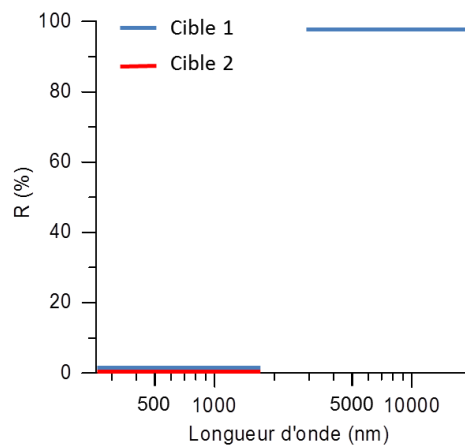


Figure 4.3 Représentation graphique des deux cibles étudiées.

Pour rappel, l'équation ci-dessous est l'équation (1-8) développée au chapitre 1 et qui permet de calculer le rendement optique :

$$\eta_{optique} = \frac{IC\alpha - \varepsilon \sigma T_c^4}{IC}$$

Dans toute la suite de ce chapitre, les calculs de l'absorption, de l'émissivité et du rendement optique seront réalisés avec les équations (1-6), (1-7) et (1-8) données au chapitre 1. Le calcul de l'absorption se fait entre 300 et 2000 nm pour prendre en compte toutes longueurs d'onde du spectre visible. Celui de l'émissivité se fait entre 300 et 20 000 nm pour prendre en compte tout le spectre mesuré. L'émissivité est calculée à partir du spectre d'émission d'un corps noir à 650°C puisque c'est la température d'application visée. Pour le calcul du rendement optique, le facteur de concentration a été fixé à  $C = 100$  et l'intensité du rayonnement solaire vaut  $I = 1000 \text{ W/m}^2$ . La température utilisée est aussi de 650°C.

Une optimisation a été effectuée avec chacune des deux cibles, pour voir laquelle donnait les meilleures valeurs d'absorption, d'émissivité et de rendement optique. Cette optimisation a été réalisée sur une structure avec une couche de platine entre deux couches d'alumine, et un réflecteur en platine sur silicium. Les épaisseurs ont été arbitrairement fixées à 10 nm pour la couche de platine et 50 nm pour les couches d'alumine. Les épaisseurs de chaque couche seront optimisées ultérieurement. Les structures optimisées à partir de la cible 1 et de la cible 2 ont données des valeurs d'absorption, d'émissivité et de rendement optique très semblables, qui n'ont pas permis de départager les deux cibles.

Une nouvelle optimisation a été effectuée avec chacune des cibles sur une structure avec 2 couches de platine, comme celle présentée sur la Figure 4.1. Les épaisseurs utilisées sont toujours 10 nm pour les couches de platine et 50 nm pour les couches d'alumine. Le réflecteur infrarouge est toujours en platine et le substrat du silicium. Les valeurs de l'absorption, de l'émissivité et du rendement optique ont été calculées et les résultats sont présentés dans le Tableau 4.I.

**Tableau 4.I Absorption, émissivité et rendement optique calculés à partir des simulations obtenues avec les cibles 1 et 2.**

	$\alpha$ (%)	$\varepsilon_{650}$ (%)	$\eta$ (%)
Cible 1	91	20,1	89
Cible 2	94,5	26,7	91,8

La comparaison des résultats de ces deux simulations montre que la cible 2 permet d'obtenir une structure avec un meilleur rendement optique, pour une température de 650°C. Par la suite, c'est donc la cible 2, avec une réflectivité nulle entre 300 et 1700 nm, qui a été retenue.

#### 4.1.2 Optimisation du nombre de couches

L'étape suivante a été de réaliser plusieurs optimisations avec différents nombres de couches de platine, pour déterminer quelle structure serait la plus favorable. Des structures du type de celle présentée sur la Figure 4.1, avec 1, 2, 3, 4 ou 5 couches de platine, ont été simulées et leurs épaisseurs optimisées. Les spectres de réflectivité de ces structures, sur un substrat de silicium, sont présentés sur la Figure 4.4.

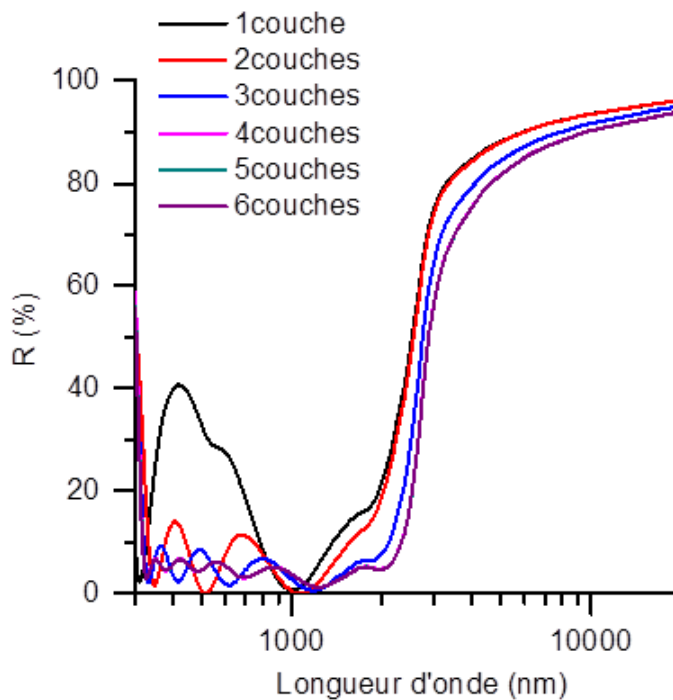


Figure 4.4 Spectres de réflectivité obtenus par simulation d'un absorbeur avec un réflecteur en platine sur silicium, pour différents nombres de couches de platine (réflecteur non inclus).

L'absorption, l'émissivité et le rendement optiques calculés à partir de ces spectres sont tracés en fonction du nombre de couches de platine dans la Figure 4.5.



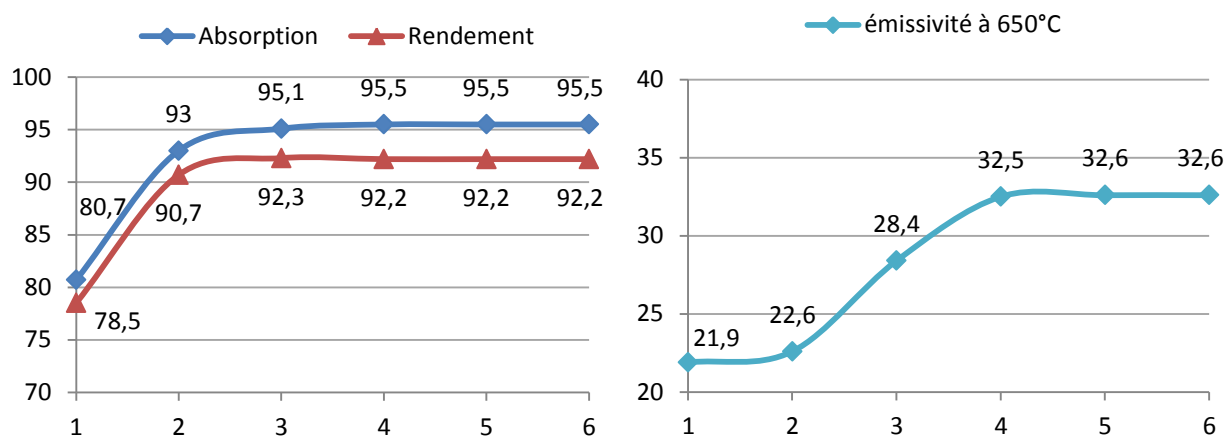


Figure 4.5 Valeurs d'absorption, d'émissivité et de rendement optique en fonction du nombre de couches de platine.

Le Tableau 4.II présente les épaisseurs optimisées pour chaque structure.

Tableau 4.II Épaisseurs des couches obtenues par simulation pour chaque structure.

Matériaux	Épaisseurs en nanomètres				
	1 couche	2 couches	3 couches	4 couches	5 couches
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					68,9
Pt					2,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				69,0	78,9
Pt				2,3	3,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			63	79,1	74,0
Pt			2,5	3,5	3,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		69,9	73,5	77,9	10,3
Pt		3,5	4	5,8	2,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,7	83,8	70	73,0	67,3
Pt	6,1	5,9	8,5	11,5	11,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	128,5	59,8	55,5	60,7	60,7
Réflecteur en platine					

Ces résultats montrent que le rendement optique, calculé à 650°C, est maximum à partir d'une structure avec 3 couches de platine. Pour des structures avec un nombre de couches de platine supérieur, le rendement optique diminue légèrement puis reste constant. Les résultats présentés ici ont été obtenus avec un réflecteur infrarouge en platine, mais cette optimisation a aussi été réalisée avec un réflecteur infrarouge en molybdène ou sans réflecteur infrarouge. Dans tous les cas testés, la structure avec 3 couches de platine donne le meilleur rendement optique.

La structure avec 3 couches de platine correspond donc à un optimum. C'est donc cette structure qui a été conservée pour tout le reste de cette étude. Un schéma de cette structure est présenté sur la Figure 4.6.

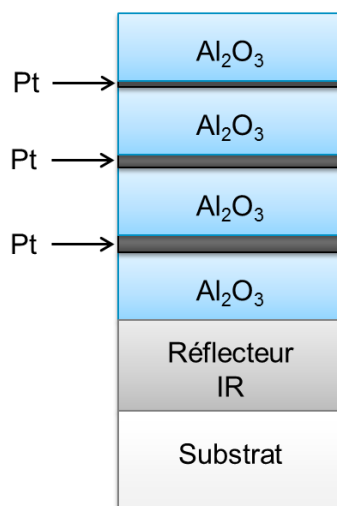


Figure 4.6 Schéma de la structure étudiée par la suite.

#### 4.1.3 Optimisation des épaisseurs pour chaque réflecteur

Une fois le nombre de couches fixé, des simulations ont été réalisées pour chaque réflecteur infrarouge, pour déterminer les épaisseurs optimales de chaque couche. Des simulations ont été réalisées pour des absorbeurs sans réflecteur, avec un réflecteur en molybdène ou avec un réflecteur en platine.

Après avoir défini la cible et la structure à optimiser, le logiciel Optilayer calcule les épaisseurs nécessaires pour que la réflectivité de la structure soit la plus proche de la cible.

Le Tableau 4.III présente les épaisseurs optimisées dans le cas de chacun des réflecteurs infrarouge étudiés sur un substrat de silicium.

**Tableau 4.III Épaisseurs calculées (en nanomètres) des couches optimisées pour chaque type de réflecteur infrarouge sur un substrat de silicium.**

	Épaisseurs (nm)		
	No Refl	Mo Refl	Pt Refl
$\text{Al}_2\text{O}_3$	68,5	68,5	63
Pt	2,5	2,5	2,5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	80	80	73,5
Pt	4	4	4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	77	77	70
Pt	8	8	8,5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	66,5	66,5	55,5
Réflecteur	X	200	200

Ces épaisseurs ont permis, en se basant sur les vitesses de dépôt déterminées au chapitre 3, de calculer les temps de dépôt nécessaires à la réalisation des absorbeurs.

## 4.2 Élaboration

Une fois les épaisseurs des couches obtenues par simulation et les temps de dépôt calculés, les absorbeurs multicouches ont pu être élaborés. Ces absorbeurs ont été déposés sur des substrats de silicium, d'acier 316 L et d'Inconel 625. Ces trois substrats ont été sélectionnés à partir des données issues de l'état de l'art. En effet, l'acier est actuellement le matériau le plus employé pour les tubes des centrales à miroirs cylindro-paraboliques et à réflecteurs de Fresnel. Mais des auteurs comme Lafait *et al.* [56] ont montré que des substrats en super alliage étaient préférables à l'acier pour les applications à haute température, car ils induiraient moins de dégradation des absorbeurs par diffusion d'éléments du substrat dans les couches optiques. Des absorbeurs ont donc été réalisés sur Inconel 625, qui est déjà employé dans certaines centrales CSP à haute température pour ses propriétés mécaniques à haute température et sa résistance à l'oxydation. Les compositions indicatives de l'acier 316 L et de l'Inconel 625 sont données dans le Tableau 4.IV.

Tableau 4.IV Compositions indicatives de l'acier 316 L et de l'Inconel 625 en pourcentage massique.

	Fe (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	C (%)	Mn (%)	Si (%)	Nb (%)	Réf.
Acier	61	10-15	16-18	2-3	0,35	2	1	X	[112]
Inconel	5	58	20-23	8-10	0,1	0,5	0,5	3,15-4,15	[113]

Avant dépôt, les substrats sont nettoyés sur une ligne de nettoyage avec une succession de bains lessiviels. Ils sont ensuite placés dans le bâti de dépôt. Une fois les substrats montés sur le porte-échantillon, le bâti de dépôt est mis sous vide, jusqu'à atteindre un vide limite d'au moins  $1,5 \cdot 10^{-4}$  Pa. Le débit d'argon dans le bâti de dépôt est réglé à 80 sccm et la pression ajustée jusqu'à la valeur requise pour le dépôt (0,45 Pa pour l'alumine et 0,54 Pa pour le platine).

Le dépôt est réalisé selon le procédé décrit au chapitre 3. Une attention particulière a été portée aux prépulvérisations de la cible d'aluminium, pour tenter de remédier aux différences de composition observées entre les différentes couches d'alumine.

Les temps de dépôt utilisés pour chaque absorbeur sont résumés dans le Tableau 4.V.

Tableau 4.V Temps de dépôt utilisés pour les trois types d'absorbeurs.

	Temps de dépôt		
	No Refl	Mo Refl	Pt Refl
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8 min 34 s	8 min 34 s	7 min 52 s
Pt	10 s	10 s	10 s
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10 min	10 min	9 min 11
Pt	16 s	16 s	16 s
$\text{Al}_2\text{O}_3$	9 min 37 s	9 min 37 s	8 min 44 s
Pt	32 s	32 s	34 s
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8 min 18 s	8 min 18 s	6 min 57 s
Réfecteur	X	X	13 min 26 s

### 4.3 Étude de la compatibilité des structures multicouches réalisées avec l'application au CSP à haute température

Après dépôt, des analyses ont été réalisées sur les différents absorbeurs pour vérifier leur compatibilité avec les applications CSP à haute température.

#### 4.3.1 Étude de la sélectivité optique des absorbeurs

Des mesures optiques ont été réalisées sur les différents multicouches pour vérifier leur sélectivité. Ces mesures sur les multicouches ont permis de calculer l'absorption et l'émissivité des absorbeurs. Par la suite, les résultats obtenus sur un substrat d'acier seront mis en avant, puisque l'acier sera le substrat utilisé dans une éventuelle application. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.VI pour les multicouches déposés sur acier. Les valeurs obtenues par simulation sont aussi données dans le tableau pour comparaison.

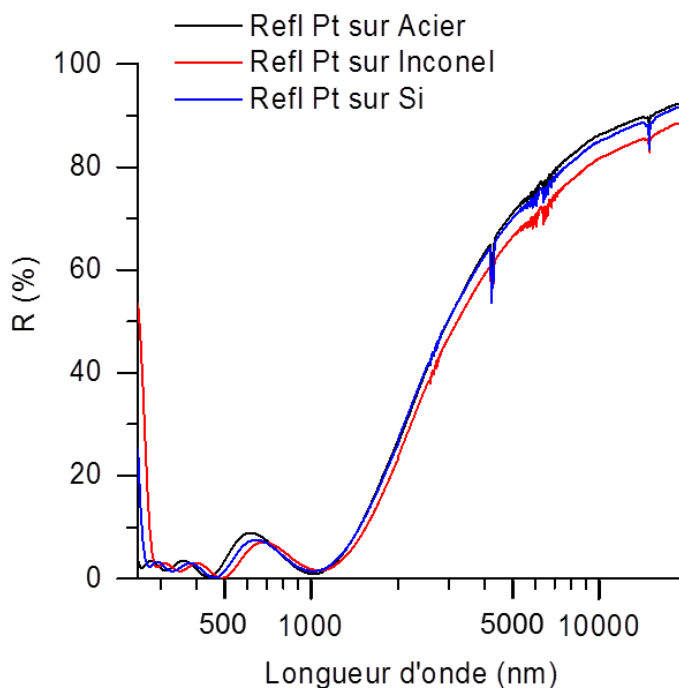
**Tableau 4.VI Absorption, émissivité et rendement optique calculés d'après les spectres de réflectivité obtenus par simulation et mesurés pour les trois types absorbeurs sur acier.**

	Simulation		Expérience	
Réflecteur infrarouge	$\alpha$ (%)	$\epsilon_{650}$ (%)	$\alpha$ (%)	$\epsilon_{650}$ (%)
No Refl	94,5	37,4	93,7	39,7
Mo Refl	95,2	27,9	95,1	46,8
Pt Refl	94,9	28,5	94	36,7

Ces valeurs montrent que le réflecteur infrarouge en molybdène donne une meilleure absorption que les deux autres. En revanche, son émissivité est très élevée, même comparée à celle de l'absorbeur sans réflecteur. Les valeurs d'absorption calculées pour les absorbeurs réalisés sont très proches de celles obtenues par simulation. En revanche, l'émissivité est beaucoup plus élevée pour les absorbeurs déposés que pour les simulations. Ces différences pourraient s'expliquer par la nature discontinue des couches de platine les plus fines, qui a été mise en évidence par observation TEM au chapitre 3. En effet, le logiciel Optilayer ne considère que des couches continues dans ses calculs, il existe donc nécessairement un écart entre les valeurs obtenues par simulation et celles calculées à partir des mesures optiques. Une légère différence entre les épaisseurs de platine utilisées dans la simulation et celles réellement déposées pourrait aussi être la cause de ces différences. En effet, l'optimisation par simulation a

montré qu'une petite modification de l'épaisseur des couches pouvait entraîner une variation importante de l'absorption et de l'émissivité.

Les résultats donnés ci-dessus sont ceux obtenus avec un substrat d'acier, mais les spectres de réflectivité mesurés sur les substrats de silicium et d'Inconel sont très semblables à ceux mesurés sur acier. Pour l'exemple, les spectres de réflectivité du multicouche avec un réflecteur en platine sur les trois substrats sont présentés sur la Figure 4.7.



**Figure 4.7 Spectres de réflectivité pour un absorbeur avec un réflecteur en platine, sur un substrat d'acier, d'Inconel et de silicium.**

Dans le cas de l'absorbeur avec un réflecteur en molybdène aussi, les spectres de réflectivité sur un substrat de silicium et un substrat d'acier se superposent. Dans le cas de l'absorbeur sans réflecteur, les spectres sur silicium et sur acier se superposent dans le visible, mais à partir d'environ 2500 nm, la réflectivité de l'absorbeur sur acier augmente plus vite que celle de l'absorbeur sur silicium. Cette différence est due à la meilleure réflectivité de l'acier dans l'infrarouge comparé au silicium.

Les valeurs d'absorption et d'émissivité calculées pour les absorbeurs déposées peuvent être comparées à celles obtenues par d'autres auteurs travaillant sur les absorbeurs sélectifs. Les résultats synthétisés dans le Tableau 1.I du chapitre 1 montrent que les valeurs absorption obtenues varient entre 80 et 98 % avec une moyenne autour de 93%. Pour les absorbeurs à base

de platine-alumine, les valeurs varient de 93 jusqu'à 98% [27,33,35,36,52,53,56,67]. Les valeurs d'absorption obtenues dans cette étude (entre 94 et 95 %) sont donc comparables aux valeurs trouvées dans la littérature. Les valeurs d'émissivité obtenues dans cette étude peuvent paraître importantes comparées aux valeurs des autres études, qui sont en général comprises entre 5 et 15 % [67,68]. Mais ces valeurs sont très majoritairement obtenues pour une température de 100°C, alors que les valeurs présentées dans le Tableau 4.VI sont calculées pour une température de 650°C, qui est la température visée pour l'application de ces absorbeurs. Calculées pour 100°C, l'émissivité des absorbeurs développés dans cette étude varie de 24,9 % pour l'absorbeur avec un réflecteur en molybdène, à 16,2 % pour l'absorbeur avec un réflecteur de platine. L'émissivité de l'absorbeur avec un réflecteur en platine est donc comparable aux valeurs de la littérature.

Pour vérifier quelles épaisseurs de platine ont été réellement déposées ainsi que la topographie des couches obtenues, des observations en coupe au TEM ont été réalisées. Pour cela, des lames minces ont été préparées par FIB, à partir de l'absorbeur avec un réflecteur platine sur Inconel et sur silicium. La Figure 4.8 présente une image TEM de l'absorbeur sur Inconel, montrant le substrat en Inconel, le réflecteur infrarouge en platine et le dépôt multicouches. Les deux couches supérieures correspondent à des couches de protections (TEOS et tungstène) utilisées lors de la découpe de la lame au FIB.

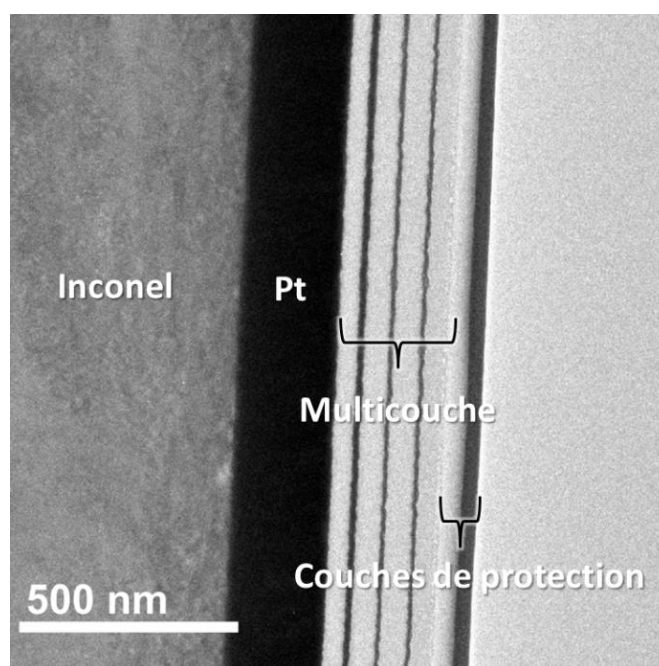
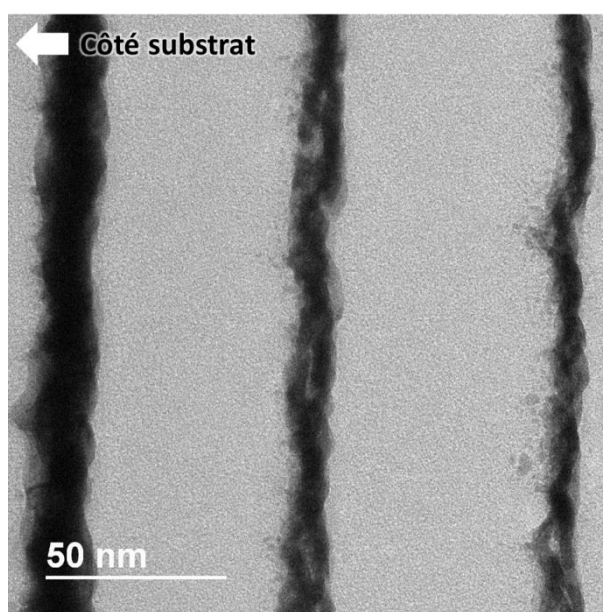


Figure 4.8 Image TEM en coupe l'absorbeur avec un réflecteur en platine sur Inconel.

Cette image TEM montre que les couches de platine et d'alumine sont clairement définies. La Figure 4.9 montre une vue rapprochée des trois couches minces de platine. La couche de platine du milieu et la couche de platine la plus proche de la surface sont irrégulières ce qui laisse penser qu'elles ne sont pas totalement continues. Cette image a permis de mesurer approximativement l'épaisseur des différentes couches de platine. L'épaisseur de la couche la plus proche du substrat varie entre 11 et 16 nm. La couche du milieu a une épaisseur d'environ 6 nm, avec quelques endroits où l'épaisseur n'est que de 4 nm environ. L'épaisseur de la couche la plus proche de la surface varie entre 3 et 6 nm environ. Ces épaisseurs sont légèrement plus grandes que les valeurs visées, qui étaient de 8,5, 4 et 2,5 respectivement. Cet écart peut s'expliquer par les temps de dépôt très courts imposés par une vitesse de dépôt importante, qui ne permettent pas un contrôle fin des épaisseurs déposées.



**Figure 4.9 Image TEM des trois couches minces de platine.**

Les épaisseurs des différentes couches d'alumine ont aussi pu être mesurées au cours de ces analyses. Elles sont en moyenne 10 nm plus fines que les valeurs optimales données par la simulation. Les épaisseurs estimées d'après les analyses TEM ainsi que les épaisseurs visées sont présentées dans le Tableau 4.VII.



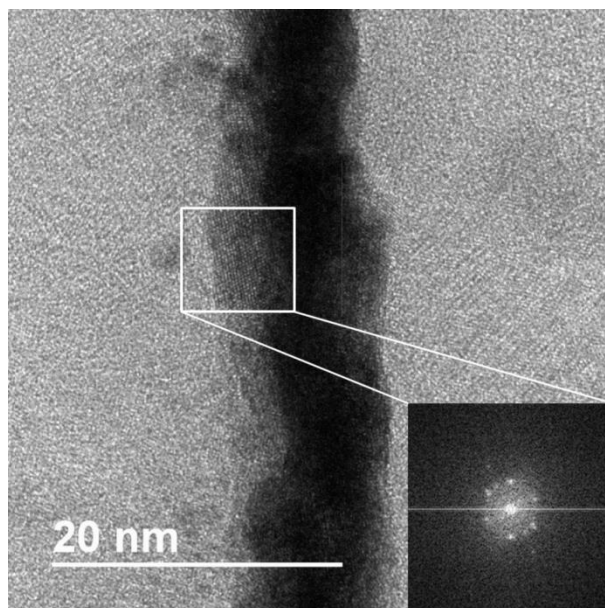
**Tableau 4.VII Épaisseurs mesurées et visées des différentes couches.**

	Épaisseurs mesurées	Épaisseurs visées
$\text{Al}_2\text{O}_3$	55	63
Pt	3-6	2,5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	58	73,5
Pt	4-6	4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	56	70
Pt	11-16	8,5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	45	55,5
Réflecteur	220	200

Les résultats du Tableau 4.VII montrent que les temps de dépôt nécessaires à la réalisation des couches de platine ont été surestimés, alors que ceux nécessaires au dépôt de l'alumine ont été sous-estimés. Une réévaluation des temps de dépôt devrait permettre de se rapprocher des épaisseurs visées et donc d'obtenir des performances optiques plus proches des données théoriques obtenues par simulation.

La microstructure du revêtement a aussi été étudiée. Pour cela, des analyses en diffraction électronique ont été réalisées. Ces analyses ont permis de montrer que les couches de platine sont cristallines, alors que les couches d'alumine sont amorphes.

L'analyse de la figure de diffraction présentée en encart sur la Figure 4.10 a permis de déterminer la structure cristalline de la couche de platine ainsi que les paramètres de maille. Il s'agit d'une structure cubique face centrée et le paramètre de maille est de  $a = 3,93 \text{ \AA}$ , ce qui est très proche de celui du platine donné par les fiches JCPDS :  $a_{Pt} = 3,92 \text{ \AA}$ . L'analyse sur les couches d'alumine a montré qu'elles sont amorphes.



**Figure 4.10** Image TEM de la couche de platine du milieu, avec en encart la figure de diffraction obtenue dans la zone encadrée.

Les mesures optiques effectuées sur les structures multicouches réalisées ont permis de vérifier que ces structures ont les propriétés optiques requises pour une application au solaire thermique à concentration. Les valeurs d'émissivité sont plus élevées que celles obtenues par simulation, mais cela pourrait s'expliquer par les différences observées entre les épaisseurs visées et les épaisseurs réellement déposées. Un meilleur contrôle des épaisseurs déposées permettrait d'améliorer les propriétés optiques des structures multicouches.

#### **4.3.2 Étude du vieillissement des absorbeurs à 650°C**

Les propriétés optiques des structures multicouches étant compatibles avec les exigences du solaire thermique, des tests de vieillissement en température ont été réalisés pour s'assurer de la stabilité thermique de ces structures.

Ces vieillissements ont été réalisés sous air à 650°C. Les absorbeurs ont été placés dans le four à température ambiante, puis chauffés jusqu'à 650°C en appliquant une rampe de montée en température de 200°C/h. Le but de cette étude étant d'interpréter les mécanismes de dégradation, l'information cinétique est importante. Pour cela, différents temps de pallier ont été utilisés. Les échantillons ont d'abord été laissés 5 min à 650°C, le temps que la température se stabilise, avant que le chauffage ne soit coupé et que le four refroidisse naturellement jusqu'à la température ambiante. Des mesures optiques ont alors été réalisées sur les structures optiques. Un nouveau test de vieillissement avec un pallier de 10 h a été réalisé et suivi d'une mesure

optique. Les échantillons ont ensuite été vieillis 40 h, pour atteindre un total de 50 h à 650°C et de nouvelles mesures optiques ont été réalisées. Les échantillons ont ensuite subi des cycles de vieillissement de 50 h entrecoupés de mesures optiques, jusqu'à atteindre un temps de vieillissement total de 300 h.

#### 4.3.2.1 Étude du vieillissement des différents réflecteurs infrarouge.

Cette partie s'intéressera en premier lieu au vieillissement des différents réflecteurs infrarouge.

Des mesures optiques par spectrophotométrie ont été réalisées sur les absorbeurs avec différents réflecteurs infrarouge après 5 min et 10h de vieillissement. Les valeurs d'absorption et d'émissivité calculées à partir des spectres des absorbeurs sur acier, après 5 min et 10h de vieillissement, sont présentées sur la Figure 4.11.

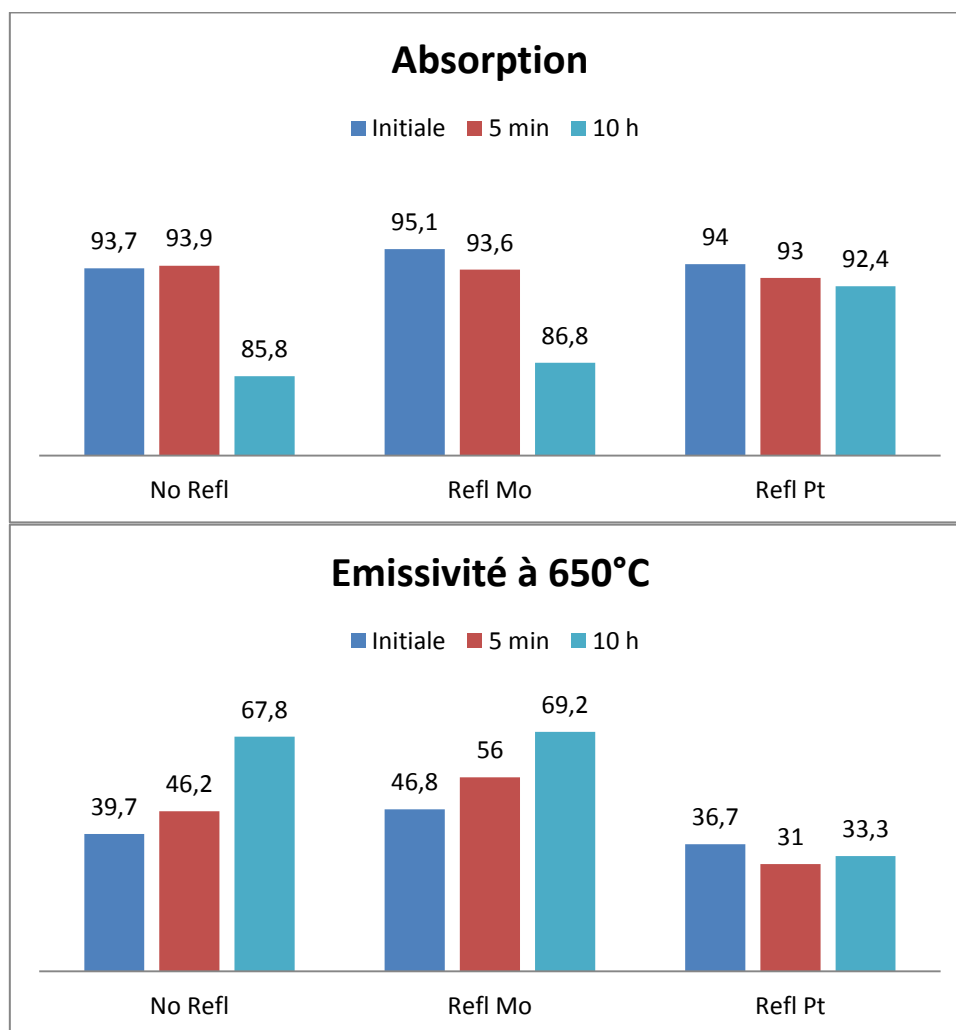


Figure 4.11 Valeurs d'absorption et d'émissivité après 5 min et 10 h de vieillissement pour les trois types de réflecteurs infrarouge, sur acier.

Au cours du premier cycle de 5 minutes de vieillissement, l'absorption n'évolue pas pour l'absorbeur sans réflecteur et diminue d'environ 1 % pour les deux autres absorbeurs. En revanche, après 10 h de vieillissement, l'absorption pour les absorbeurs sans réflecteur et avec un réflecteur en molybdène chute d'environ 8 % contre 0,6 % pour l'absorbeur sur un réflecteur de platine. L'émissivité des absorbeurs sans réflecteur et avec un réflecteur en molybdène augmente fortement avec le vieillissement (+ 25 % en 10 h), alors que celle du platine diminue avant d'augmenter de 2 %.

Ces changements peuvent être expliqués par l'évolution des spectres de réflectivité au cours du vieillissement. Dès les premières 5 min de vieillissement, l'évolution des spectres de réflectivité est très différente d'un réflecteur à l'autre. Ces différences sont encore plus marquées après 10 h de vieillissement, comme le montrent les spectres de réflectivité de la Figure 4.12.

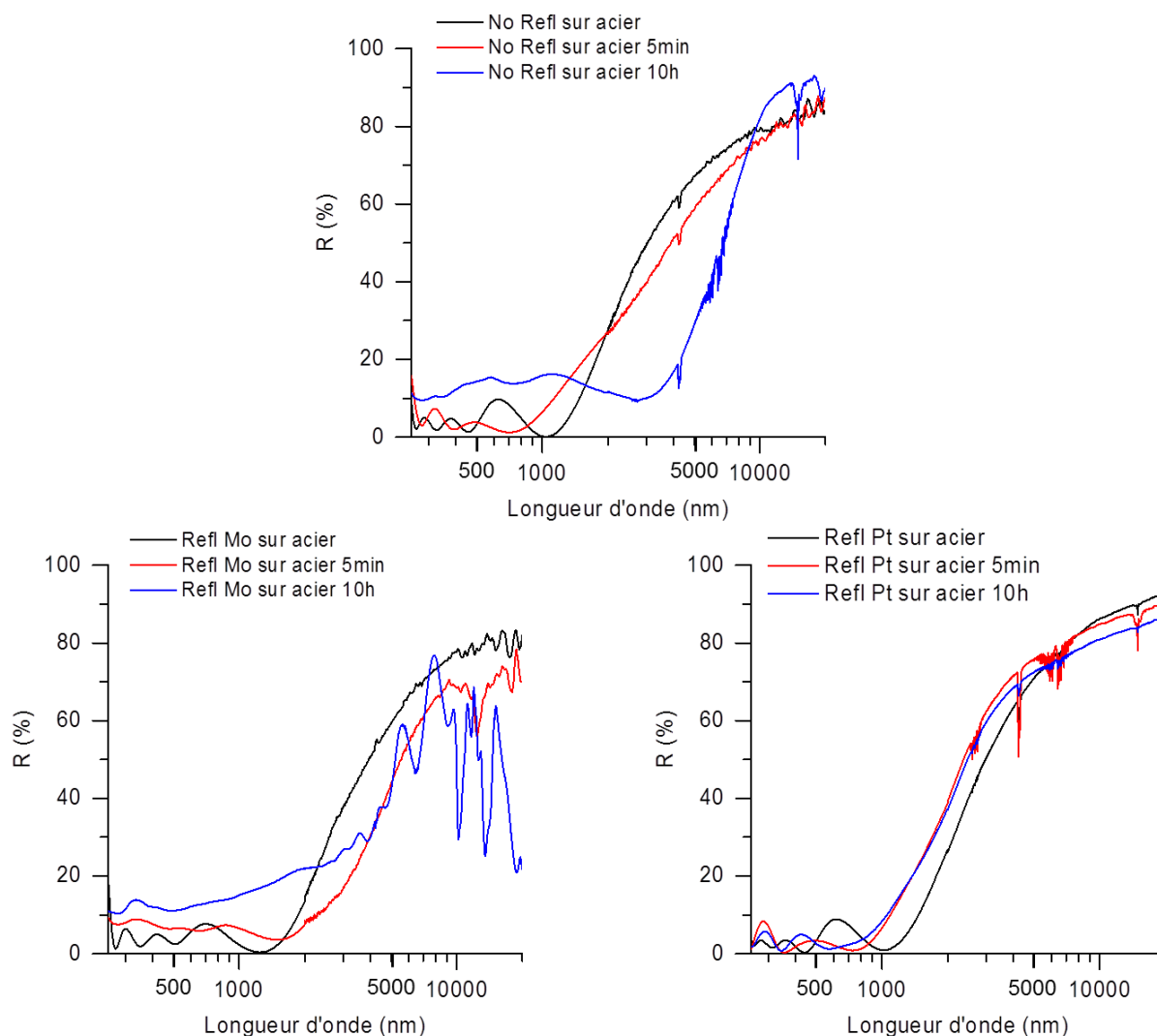


Figure 4.12 Évolution des spectres de réflectivité au cours du vieillissement pour les trois types d'absorbeurs sur un substrat d'acier.

Dans le cas de l'absorbeur sans réflecteur et de celui avec un réflecteur en molybdène, la réflectivité augmente beaucoup dans le visible et le front de montée se décale vers l'infrarouge. Dans le cas de l'absorbeur avec un réflecteur en platine, le front de montée se décale vers les plus courtes longueurs d'onde après 5 min, mais ne se dégrade pas plus après 10 h.

Les valeurs d'absorption et d'émissivité présentées sur la Figure 1.1 ainsi que les spectres de réflectivité de la Figure 4.12 montrent que l'absence de réflecteur infrarouge ou l'utilisation d'un réflecteur infrarouge en molybdène ne sont pas compatibles avec l'utilisation des absorbeurs à 650°C. L'absorbeur avec un réflecteur en platine est le seul à avoir résisté après 10 h de vieillissement à 650°C.

La dégradation rapide des propriétés optiques de l'absorbeur avec un réflecteur molybdène est très probablement due à l'oxydation du molybdène [47]. En effet, une fois oxydé, le molybdène devient transparent dans le visible et l'infrarouge [114], ce qui changerait totalement le comportement optique de l'absorbeur. Les propriétés mécaniques de l'absorbeur sont aussi dégradées, car l'absorbeur se délamine du substrat après 10 h de vieillissement. Cette délamination pourrait être due au changement de structure cristalline du molybdène après oxydation (transformation d'une phase cubique centrée [115] en phase orthorhombique ou hexagonale [116]).

Comme il a été montré au chapitre 3 que du silicium du substrat diffusait dans les couches de platine après vieillissement, dans le cas de l'acier aussi une diffusion d'éléments du substrat dans la structure multicouche pourrait avoir lieu. Cette diffusion pourrait expliquer la dégradation de la sélectivité, notamment dans le cas de l'absorbeur sans réflecteur. La présence d'une couche épaisse de platine entre le substrat d'acier et le multicouche pourrait limiter cette diffusion et expliquer la différence d'évolution entre l'absorbeur sans réflecteur et l'absorbeur avec un réflecteur en platine.

Enfin, il a été montré au chapitre 3 qu'une évolution de la composition de l'alumine au cours du vieillissement pouvait affecter les propriétés optiques dans le cas d'une couche de platine entre deux couches d'alumine. Il n'est pas exclu que ce phénomène joue un rôle dans l'évolution de l'absorption au cours du vieillissement.

#### ***4.3.2.2 Étude de l'impact du substrat sur le vieillissement***

L'absorbeur avec un réflecteur en platine est le seul qui ait résisté à un vieillissement de 10 h à 650°C sous air. Les tests de vieillissement ont donc été poursuivis sur les seuls absorbeurs

avec un réflecteur en platine, sur les substrats d'acier, d'Inconel et de silicium, pour étudier l'influence du substrat sur le vieillissement.

Lors de l'étude sur la sélectivité des absorbeurs au paragraphe précédent, la Figure 4.7 avait montré que les spectres de réflectivité pour les absorbeurs platine sur les différents substrats se superposaient pratiquement. Le même constat peut être fait après 5 min et 10 h de vieillissement à 650°C, comme le montre la Figure 4.13-a. En revanche, après 50 h de vieillissement, l'évolution du spectre de réflectivité de l'absorbeur sur silicium commence à se différencier de ceux des absorbeurs sur acier et sur Inconel, comme cela est visible sur la Figure 4.13-b. Cette tendance s'accroît encore pour les temps de vieillissement plus longs et à partir de 150 h l'évolution de l'absorbeur sur Inconel se démarque de celle de l'absorbeur sur acier, comme le montre la Figure 4.13-c.

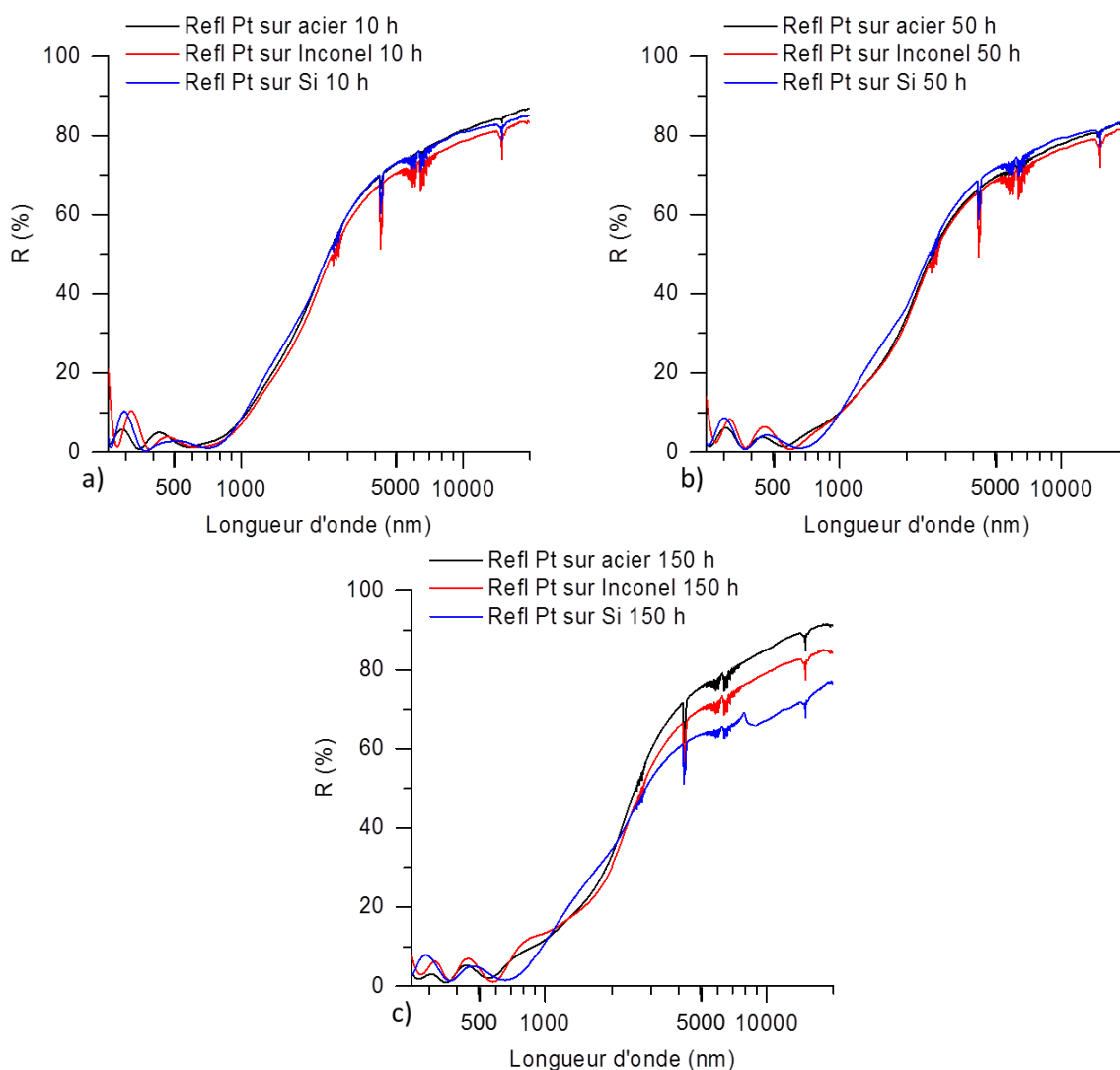
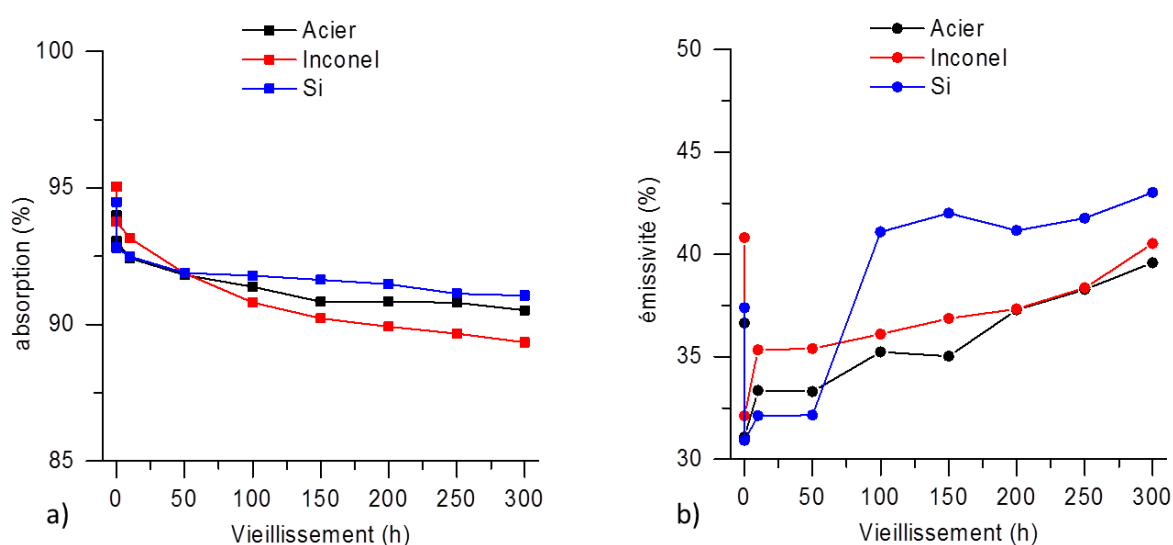


Figure 4.13 Spectres de réflectivité après 10 h (a), 50 h (b) et 150 h (c) de vieillissement à 650°C pour les absorbeurs avec un réflecteur en platine.

Ces observations tendraient à prouver l'existence de deux mécanismes de dégradation distincts lors du vieillissement. Le premier mécanisme, qui agirait entre l'état initial et 50 h de vieillissement, serait lié uniquement à la dégradation intrinsèque de l'absorbeur, puisque les spectres de réflectivité restent identiques quel que soit le substrat. Cela exclut donc une influence du substrat. Le deuxième mécanisme interviendrait à partir de 50 h et serait lié au substrat. Il n'est pas exclu que le premier mécanisme continue d'agir après 50 h, mais son effet serait difficilement discernable de celui du vieillissement dû au substrat.

L'évolution de l'absorption et de l'émissivité au cours du vieillissement est très différente entre les absorbeurs déposés sur acier et Inconel et celui déposé sur silicium, comme le montre les courbes de la Figure 4.14. La Figure 4.14-a présente l'évolution de l'absorption en fonction du temps de vieillissement, pour chaque substrats, et la Figure 4.14-b présente l'évolution de l'émissivité.



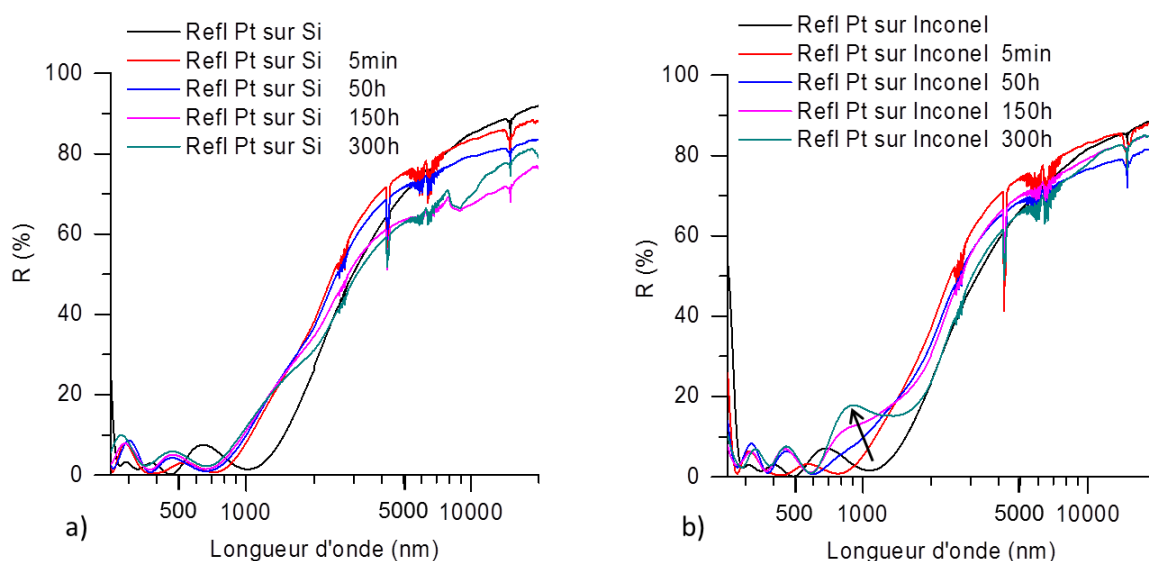
**Figure 4.14 Évolution de l'absorption et de l'émissivité des réflecteurs sur acier, Inconel et silicium au cours du vieillissement.**

Pour tous les absorbeurs, l'absorption diminue fortement après les 5 premières minutes de vieillissement. Mais pour les temps de vieillissement plus long, la dégradation de l'absorption ralentie fortement dans le cas du substrat d'acier et du substrat de silicium, alors qu'elle reste importante dans le cas du substrat d'Inconel.

La Figure 4.14-b montre que l'émissivité des trois absorbeurs diminue fortement après 5 min de vieillissement, avant d'augmenter. L'émissivité de l'absorbeur sur silicium augmente fortement entre 50 et 100 h de vieillissement puis continue d'augmenter beaucoup plus

lentement. L'émissivité des absorbeurs sur acier et sur Inconel augmente de manière plus régulière au cours du vieillissement.

Ces modifications de l'absorption et de l'émissivité peuvent être expliquées par l'évolution des spectres de réflectivité au cours du vieillissement. Les spectres de réflectivité de l'absorbeur sur silicium et sur Inconel pour des temps de vieillissement de 5 min, 50 h, 150 h et 300 h sont présentés sur la Figure 4.15. Dans le cas de l'absorbeur sur silicium, la réflectivité dans le visible semble se stabiliser après 50 h de vieillissement, comme le montre la Figure 4.15-a. Cela explique la faible dégradation de l'absorption dans le cas du substrat de silicium. En revanche, la réflectivité dans l'infrarouge se dégrade, entraînant une augmentation de l'émissivité. Dans le cas du substrat d'Inconel, l'apparition d'un maximum local dans le visible autour de 800 nm peut être observée sur la Figure 4.15-b comme indiqué par la flèche, à partir de 50 h de vieillissement. Ce maximum local devient de plus en plus marqué au cours du vieillissement, entraînant une chute de l'absorption. La réflectivité dans l'infrarouge se dégrade moins fortement que sur silicium.



**Figure 4.15 Évolution de la réflectivité avec le temps de vieillissement pour les absorbeurs sur substrats d'Inconel et de silicium.**

Pour tenter d'expliquer ces phénomènes de vieillissement, des observations au TEM d'une lame mince de l'absorbeur sur silicium vieilli pendant 300 h ont été réalisées. Ces observations ont montré que la couche de réflecteur infrarouge en platine (d'épaisseur initiale de 220 nm) n'est plus visible. A la place du réflecteur infrarouge se trouve une couche composée



de grains de platine de taille importante (environ  $100 \times 400 \text{ nm}^2$ ) entourés d'une matrice, comme le montre l'image de la Figure 4.16.

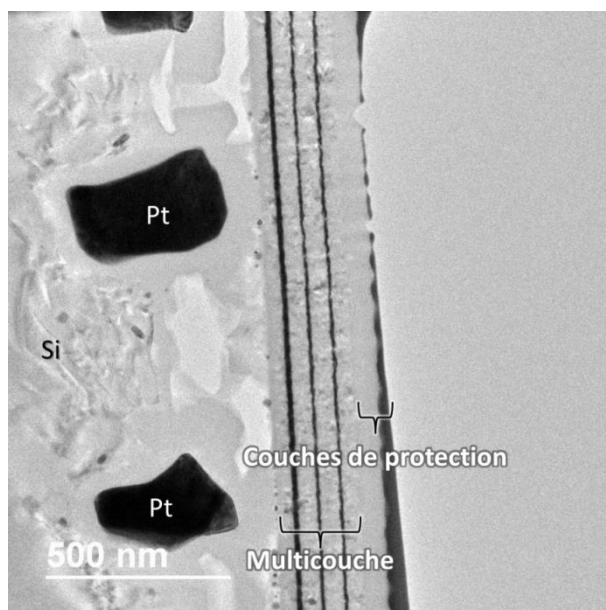


Figure 4.16 Image TEM de l'absorbeur sur silicium après 300 h de vieillissement à 650°C.

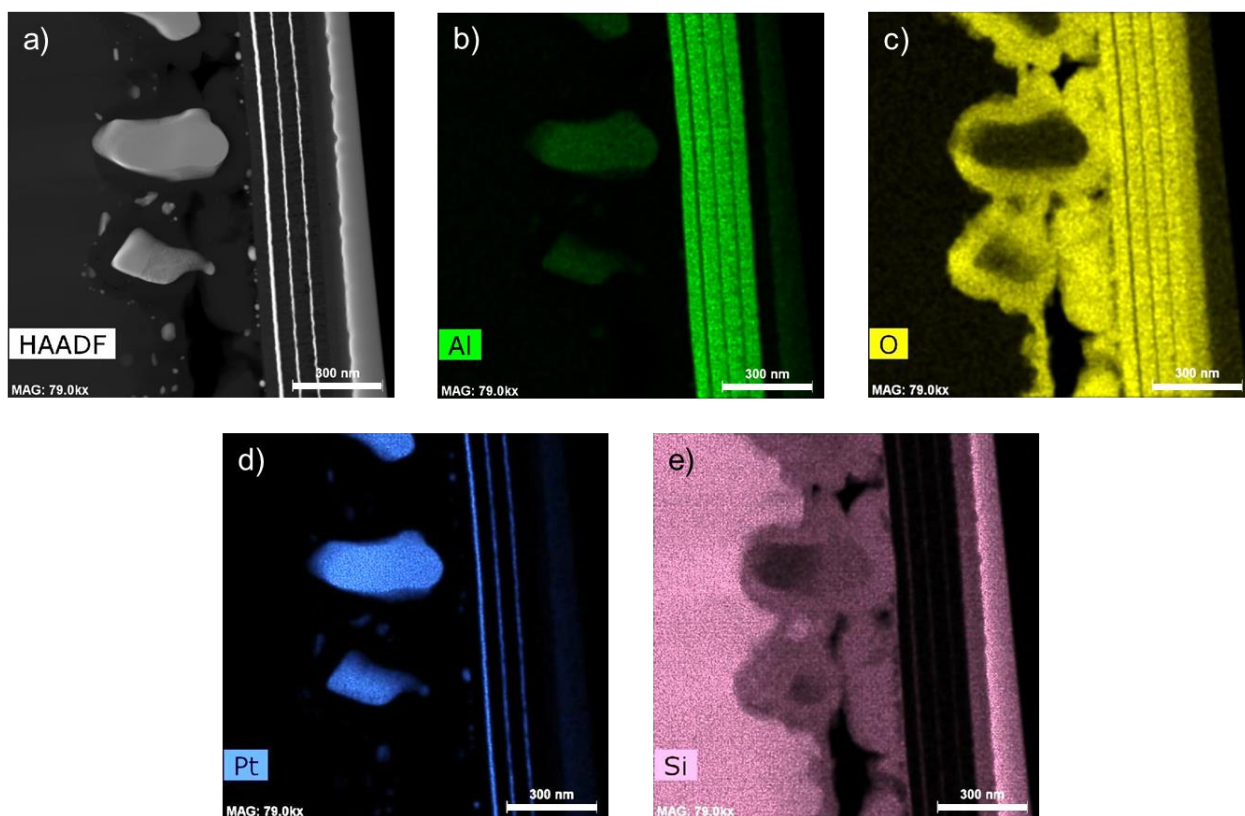


Figure 4.17 Image STEM (a) et cartographie EDS (b, c, d et e) d'un absorbeur avec réflecteur en platine sur silicium après 300 h de vieillissement à 650°C.

Des cartographies EDS ont permis d'identifier les composants de la matrice entourant les grains de platine. Ces cartographies, présentées sur la Figure 4.17, montrent la présence dans cette zone de silicium et d'oxygène, ce qui indique que cette matrice est composée d'oxyde de silicium.. Cette évolution du réflecteur infrarouge est très probablement due à l'interdiffusion du platine du réflecteur infrarouge et du silicium du substrat.

Ces cartographies montrent aussi que la composition chimique de la structure multicouche n'a pas évolué par rapport aux observations avant vieillissement. Aucune trace de diffusion du platine dans l'alumine n'est visible, contrairement à ce qui avait été mis en évidence par Maaza *et al.* [54] dans leur étude sur les cermets platine-alumine. Les structures multicouches seraient donc stables à ces températures.

En comparaison par rapport au réflecteur infrarouge, la structure multicouche ne semble donc pas avoir souffert du vieillissement. En observant cette structure de plus près, des nanostructures cristallines sont visibles dans l'alumine, qui était amorphe à l'état initial. Ces nanostructures forment des grains, qui sont visibles sur la Figure 4.18 et semblent plus nombreux aux abords des couches de platine. Les épaisseurs mesurées des couches de platine et d'alumine correspondent à celles mesurées avant vieillissement sur l'absorbeur sur un substrat d'Inconel.

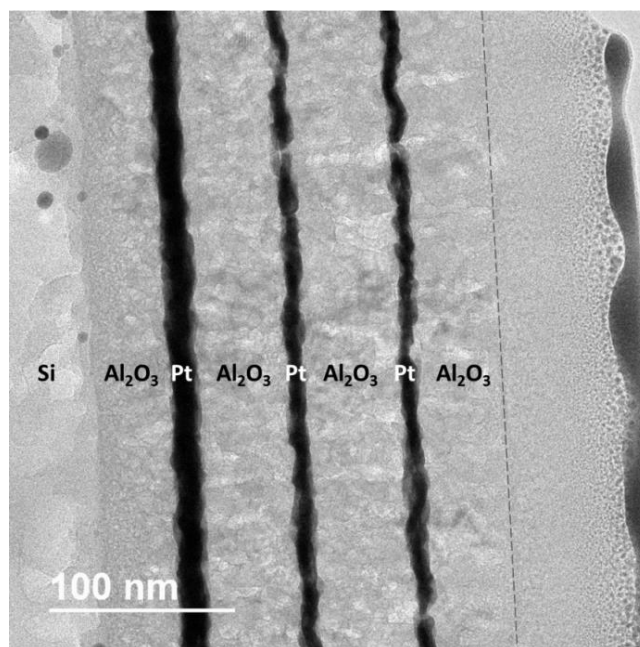
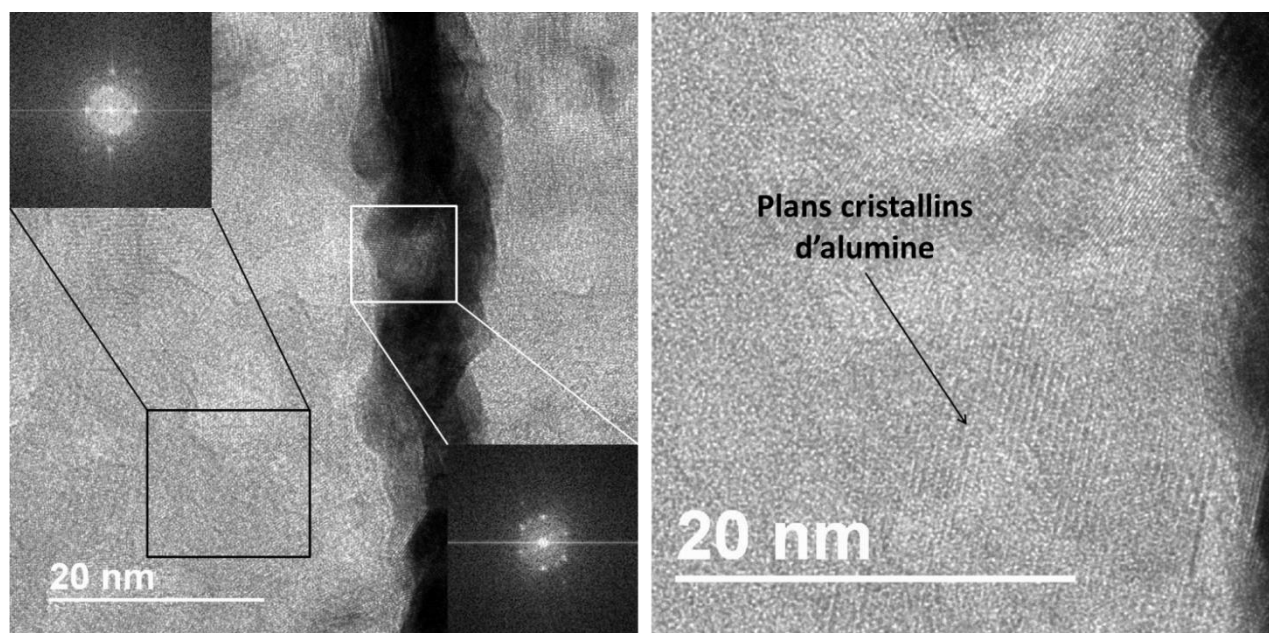


Figure 4.18 Image TEM de la structure multicouche de l'absorbeur sur silicium après 300 h de vieillissement à 650°C.

Des analyses de diffraction électronique sur les cristallites d'alumine ont permis de déterminer qu'il s'agit de phase  $\alpha$ . Les paramètres de maille mesurés d'après les figures de

diffraction de la Figure 4.19 sont  $a = 4,759 \text{ \AA}$  et  $c = 12,992 \text{ \AA}$ , qui sont très proches des paramètres théoriques donnés par la fiche JCPDS de l'alumine  $\alpha$  ( $a_{th} = 4,7587 \text{ \AA}$  et  $c_{th} = 12,9929 \text{ \AA}$ ). Pour le platine, le paramètre de maille est le même que mesuré précédemment sur l'absorbeur sur Inconel avant vieillissement ( $a = 3,93 \text{ \AA}$ ). L'image de la Figure 4.19 à droite met bien en évidence la coexistence de zones amorphes et de zones cristallisées dans les couches d'alumine. Plusieurs études ont montré que la cristallisation d'une alumine amorphe en phase  $\alpha$  commence par la formation de phase  $\gamma$  entre 450 et 700°C environ puis par la transformation successive de cette phase  $\gamma$  en phase  $\delta$  puis en phase  $\theta$  [89]. Des grains de phase  $\gamma$  pourraient donc apparaître au cours du vieillissement à 650°C puis se transformer progressivement en phase  $\alpha$ . Les grains d'alumine semblent être plus nombreux aux abords des couches de platine, ce qui peut laisser supposer que la présence des couches de platine favorise la cristallisation de l'alumine.



**Figure 4.19** Image TEM de la couche de platine centrale, avec en encart les figures de diffraction des rayons X obtenues dans les zones marquées d'un rectangle.

Des observations TEM ont aussi été réalisées sur une lame mince prélevée sur l'absorbeur sur un substrat d'Inconel après 300h de vieillissement à 650°C.

Les images obtenues montrent, comme pour l'absorbeur sur un substrat de silicium, une dégradation de la couche de réflecteur infrarouge en platine, comme le montre les images de la Figure 4.20. Sur la Figure 4.20-a, qui représente l'absorbeur avant vieillissement, le réflecteur infrarouge en platine se distingue aisément du substrat. En revanche, sur la Figure 4.20-b représentant l'absorbeur après vieillissement, la couche de réflecteur infrarouge ne se distingue plus du substrat. Ces observations suggèrent une interdiffusion entre les éléments du substrat et



le platine du réflecteur infrarouge, comme cela a été observé dans le cas de l'absorbeur sur un substrat de silicium.

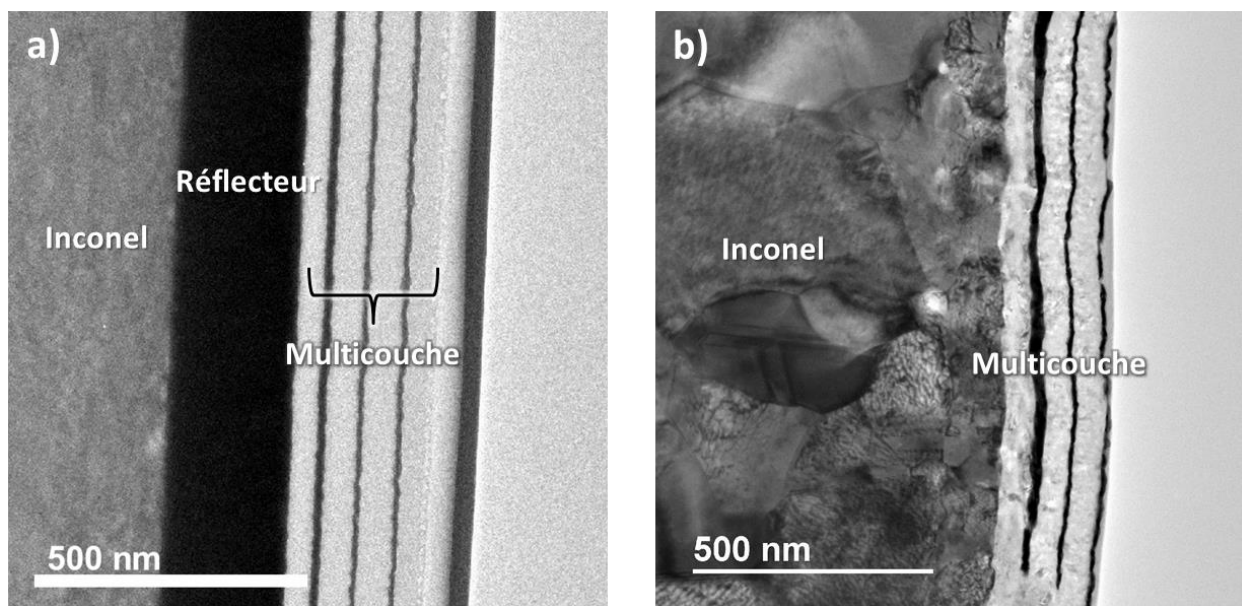
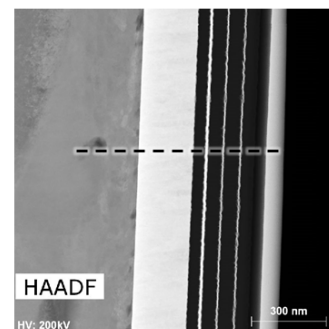
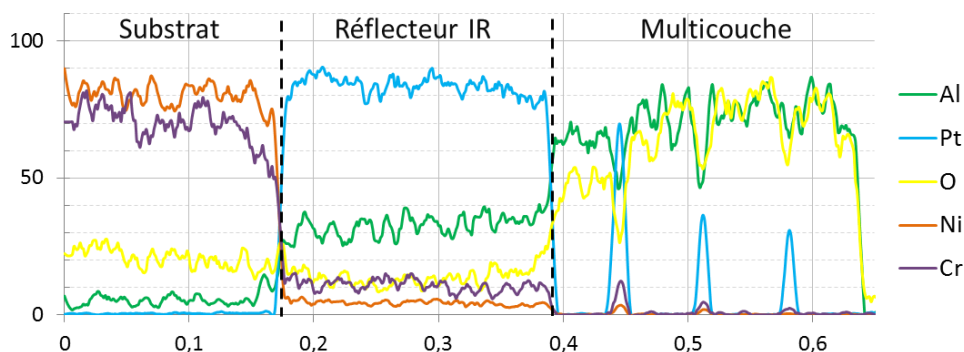


Figure 4.20 Images TEM d'un absorbeur sur Inconel avant (a) et après (b) vieillissement à 650°C pendant 300h.

Comme pour l'absorbeur sur un substrat de silicium, des structures cristallines apparaissent dans les couches d'alumine. L'analyse par diffraction des électrons de ces structures montre qu'il s'agit dans ce cas aussi d'alumine en phase  $\alpha$ .

Pour déterminer si l'hypothèse d'une interdiffusion entre les éléments du substrat et le platine du réflecteur infrarouge est fondée, des analyses EDS ont été réalisées sur les lames minces présentées ci-dessus. Les profils de compositions chimiques obtenus pour les principaux éléments chimiques présents dans l'absorbeur et le substrat d'Inconel (Ni, Cr, Pt, Al et O) sont présentés sur la Figure 4.21. La Figure 4.21-a montre le profil de composition pour l'absorbeur sur Inconel avant vieillissement alors que la Figure 4.21-b présente le profil du même absorbeur après vieillissement à 650°C pendant 300h sous air. Les échelles des axes sont données en unité arbitraires : l'échelle des abscisses dépend de la longueur de la zone analysée et la concentration en élément donnée sur l'axe des ordonnées correspond à une concentration relative. Ces profils permettent donc de connaître l'évolution de la concentration en élément le long du profil, mais pas la concentration absolue.

Avant vieillissement



Après vieillissement (300h)

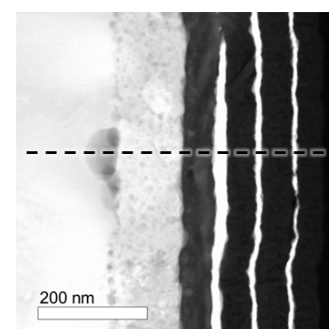
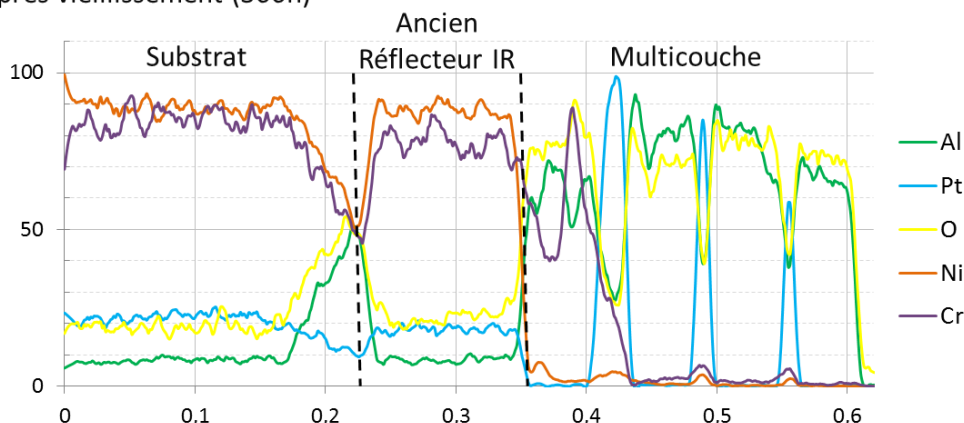


Figure 4.21 Profils de composition EDS de l'absorbeur sur Inconel avant et après vieillissement.

Ces analyses EDS montrent une forte interdiffusion entre des éléments du substrat, comme le chrome et le nickel, et le platine du réflecteur infrarouge. La couche de réflecteur infrarouge n'est plus clairement définie, ce qui doit fortement impacter ses propriétés optiques et limiter son rôle de réflecteur infrarouge. La présence d'une inclusion d'alumine (autour de 0,2 sur le profil après vieillissement) à la surface de l'Inconel avant le dépôt de l'absorbeur permet de situer sur le profil l'emplacement initial de l'interface entre le substrat et le réflecteur infrarouge.

Le pic de composition du chrome situé autour de 0,4 sur le profil après vieillissement montre que le chrome diffuse jusque dans la structure multicouche. Cette présence de chrome dans la première couche d'alumine a un impact sur la composition des couches et influe très certainement sur leurs indices optiques. Cette observation peut expliquer partiellement la dégradation de l'absorption au cours du vieillissement.

Les informations tirées des observations au TEM d'une lame de l'absorbeur sur silicium et sur Inconel permettent d'établir des hypothèses pouvant expliquer certains phénomènes observés au cours du vieillissement sur les différents absorbeurs. La disparition de la couche de réflecteur infrarouge et son remplacement par des éléments ayant diffusé depuis le substrat explique la forte augmentation de l'émissivité des absorbeurs. Au vu de l'évolution de l'émissivité au cours du vieillissement, cette détérioration du réflecteur infrarouge commence très probablement après 50 à 100 h de vieillissement.

La cristallisation partielle des couches d'alumine au cours du vieillissement pourrait expliquer les changements observés dans les spectres de réflectivité des trois absorbeurs, pour les temps de vieillissement courts, et qui semblent ne dépendre que de l'absorbeur. En effet, il a été montré que l'indice de réfraction de l'alumine amorphe est plus faible que celui de l'alumine cristallisée [105,106]. Cette cristallisation n'avait pas été détectée lors de l'analyse de l'alumine seule au chapitre 3, mais ces analyses avaient été réalisées après seulement 10 h de vieillissement. La cristallisation pourrait intervenir seulement pour des temps de vieillissement plus longs. L'évolution de la réflectivité au cours du vieillissement pourrait aussi être due au changement de composition de l'alumine mis en évidence au chapitre 3.

Les analyses menées sur les absorbeurs avec un réflecteur en platine ont montré que, quel que soit le substrat, la dégradation de la sélectivité des absorbeurs est très probablement liée à deux phénomènes distincts. Le premier, qui se produirait pour les temps de vieillissement courts, serait lié à la cristallisation partielle et à la modification de la composition des couches d'alumine. Ce phénomène expliquerait les modifications de la réflectivité observées au début du vieillissement et qui semblent indépendantes du substrat. Ces phénomènes peuvent être anticipés et les épaisseurs ajustées avant le dépôt pour éviter que les propriétés optiques n'évoluent au cours du vieillissement. Une autre solution pour éviter que les propriétés optiques n'évoluent avec le vieillissement serait de réaliser le multicouche avec de l'alumine cristallisée. Le deuxième phénomène serait lié à l'interdiffusion d'éléments du substrat et du réflecteur infrarouge en platine, qui conduiraient à l'altération de la couche de réflecteur infrarouge, qui perdrait ses propriétés de réflexion. Ce phénomène a été mis en évidence dans le cas du substrat de silicium, où le platine du réflecteur infrarouge a diffusée dans le silicium. Dans le cas du substrat d'Inconel, le platine du réflecteur infrarouge diffuse dans le substrat et des éléments du substrat, comme le nickel ou le chrome, diffusent jusqu'à l'interface entre le réflecteur et la structure multicouche. Il a été montré que le chrome diffuse même jusque dans la structure multicouche, ce qui peut aussi avoir un impact sur la réflectivité de l'absorbeur en modifiant les

indices optiques de la couche. Les mécanismes de vieillissement de l'absorbeur sur un substrat d'acier doivent être semblables à ceux de l'absorbeur sur Inconel. La plus faible teneur de l'acier en chrome pourrait expliquer pourquoi la dégradation des propriétés optiques de l'absorbeur sur acier est plus lente que celle de l'absorbeur sur Inconel.

La dégradation des propriétés optiques des absorbeurs semble donc être principalement liée à la diffusion d'éléments du substrat dans le réflecteur infrarouge ou la structure multicouche. Pour empêcher cette diffusion, l'ajout d'une couche barrière entre le substrat et le réflecteur infrarouge serait nécessaire. Les couches d'alumine développées dans cette étude ne semblent pas suffisantes pour empêcher la diffusion, puisque du chrome a été détecté jusque dans la structure multicouche. Des études sur l'alumine comme barrière de diffusion pour la passivation des alliages à base nickel ont d'ailleurs montré que des éléments de l'alliage, notamment le chrome, le nickel et le manganèse, parviennent à diffuser jusqu'à la surface de la couche d'alumine [117]. Des études sur les absorbeurs pour le solaire thermique à haute température ont pourtant montré que l'alumine pouvait être une barrière de diffusion efficace [52,53,118]. D'autres auteurs, qui se sont intéressés à des absorbeurs à base d'oxynitride de métaux ont noté les propriétés de barrière de diffusion de ces matériaux, comme le TiAlN [119] ou le NbTiON [120]. Enfin, la croissance d'oxyde thermique sur des substrats d'acier a aussi permis de réduire l'interdiffusion entre les éléments de l'absorbeur et du substrat [46].

L'utilisation de plusieurs barrières de diffusion successives pourrait permettre d'empêcher efficacement la diffusion d'éléments du substrat sur le long terme. C'est par exemple ce qu'ont étudié Chernin *et al.* [16] pour améliorer la résistance au vieillissement de leurs absorbeurs à base de cermet. Ils ont fait croître une couche d'oxyde thermique sur leurs substrats d'acier inoxydable, avant de déposer par pulvérisation une barrière de diffusion en SiN. Une autre barrière de diffusion a aussi été ajoutée entre le réflecteur infrarouge et le cermet. Ces barrières ont permis d'empêcher la diffusion d'éléments du substrat pendant au moins 2000 h à 650°C. Le développement de barrières de diffusion serait donc un moyen efficace pour augmenter la stabilité des absorbeurs à haute température.

Les informations tirées de l'analyse des absorbeurs après vieillissement et de la littérature permettent d'envisager une nouvelle structure pour améliorer la stabilité thermique des absorbeurs, notamment sur Inconel. Cette nouvelle structure serait composée d'un multicouche platine-alumine comme ceux utilisés précédemment. Les épaisseurs des couches seraient optimisées pour tenir compte du vieillissement de l'alumine ou l'optimisation se ferait

avec les indices de la phase  $\alpha$  de l'alumine. Viendrait ensuite un réflecteur infrarouge en platine, puis une barrière de diffusion en alumine, pour limiter le nombre d'éléments chimiques présents dans la structure et qui pourraient causer des interdiffusions. Cette structure serait déposée sur un substrat d'Inconel oxydé thermiquement. Un schéma de cette nouvelle structure est présenté sur la Figure 4.22.

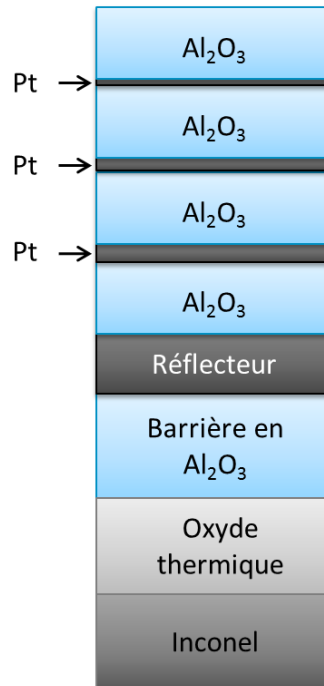


Figure 4.22 Schéma de la structure envisagée pour améliorer la stabilité thermique de l'absorbeur sur Inconel.

Pour limiter l'impact du vieillissement du multicouche sur les propriétés optiques, il faudrait soit réaliser les couches directement en alumine  $\alpha$ , soit optimiser les épaisseurs des couches à partir des indices de l'alumine cristallisée. Mais le dépôt d'alumine  $\alpha$  nécessite de chauffer le substrat à des températures élevées pendant le dépôt (au moins  $800^\circ\text{C}$ ). Une autre solution consiste à polariser le porte-échantillon pour induire un bombardement ionique du substrat qui permet d'apporter l'énergie nécessaire à la cristallisation [101,102,104]. Mais dans le cas du dépôt d'un multicouche avec des couches de platine de quelques nanomètres d'épaisseur, le dépôt en température pourrait causer de la diffusion thermique ce qui endommagerait les couches inférieures de la structure. Le bombardement ionique pourrait provoquer une repulvérisation des couches existantes et donc un mélange des éléments des différentes couches. De plus, Zhang *et al.* [104] ont montré que le bombardement ionique induit une augmentation de la rugosité des couches, ce qui pourrait être problématique pour une application optique.



Une autre solution serait d'utiliser les indices de l'alumine cristallisée lors de l'optimisation de la structure par simulation. Pour obtenir ces indices, une couche d'alumine d'épaisseur semblable à celles utilisées dans le multicouche (environ 70 nm) devrait être déposée sur un substrat transparent et inerte (par exemple du quartz). Cette couche d'alumine serait ensuite vieillie pendant 300 h à 650°C pour reproduire les vieillissements subis par les absorbeurs et sa microstructure analysée au TEM pour s'assurer qu'elle soit similaire à celle observée sur les absorbeurs vieillis. Des mesures de transmission et de réflectivité sur cette couche d'alumine permettraient alors de calculer les indices optiques, qui pourraient être utilisés pour les optimisations par simulation.

Pour limiter la diffusion d'éléments du substrat dans les couches optiques, Chernin *et al.* [16] ont montré qu'une double barrière de diffusion est efficace. Ce concept pourrait être repris, avec une première barrière créée par oxydation thermique de l'Inconel et une seconde par dépôt d'une couche d'alumine. Pour cela, il faudrait déposer une couche d'alumine suffisamment dense pour bloquer la diffusion des éléments du substrat. Pour obtenir une couche d'oxyde thermique sur l'Inconel, des tests seront nécessaires pour trouver le temps et la température de traitement thermique permettant d'obtenir un oxyde stable à 650°C. Une étude des propriétés optiques de l'Inconel oxydé sera nécessaire pour prendre en compte cette couche d'oxyde lors de l'optimisation des absorbeurs par simulation. Des analyses chimiques après vieillissement des structures Inconel oxydé et alumine devront être réalisées pour s'assurer que ces couches remplissent leur rôle de barrière de diffusion à 650°C.

#### 4.4 Conclusion

L'utilisation de simulations optiques a permis de développer des structures multicouches optimisées pour la réalisation d'absorbeurs sélectifs avec plusieurs types de réflecteurs infrarouge (sans réflecteur, réflecteur en molybdène ou réflecteur en platine).

Ces absorbeurs ont ensuite été déposés sur des substrats d'acier, d'Inconel et de silicium. Des mesures de réflectivité par spectrophotométrie ont permis de vérifier la bonne sélectivité de ces absorbeurs. Le meilleur résultat a été obtenu avec un réflecteur infrarouge en platine sur un substrat d'Inconel ( $\alpha = 95,1 \%$  et  $\varepsilon_{650} = 40,82 \%$ ).

Des tests de vieillissement à 650°C sous air ont été entrepris sur ces absorbeurs pour tester leur stabilité en température. Au bout de 10 h, la sélectivité des absorbeurs sans réflecteur et avec un réflecteur en molybdène s'est fortement dégradée, contrairement à celle des absorbeurs avec un réflecteur en platine qui n'évolue pratiquement pas. Dans le cas du réflecteur en molybdène, cette dégradation est sûrement due à l'oxydation du molybdène,

comme cela a été mis en évidence dans d'autres études [47]. Pour l'absorbeur sans réflecteur, cette dégradation est probablement due à la diffusion d'éléments du substrat dans la structure multicouche, ce qui affecterait les indices optiques des couches. La couche épaisse de platine utilisée comme réflecteur infrarouge dans le troisième cas pourrait retarder la diffusion de ces éléments et expliquer la différence d'évolution de la réflectivité avec l'absorbeur sans réflecteur.

Les tests de vieillissement ont été poursuivis sur les absorbeurs avec un réflecteur en platine, jusqu'à 300 h. L'absorption et surtout l'émissivité se dégradent fortement au bout de 300 h, mais ces vieillissements font apparaître deux phénomènes de vieillissement distincts. Le premier phénomène, qui apparaît dans les premiers temps du vieillissement, ne semble être lié qu'à la structure multicouche et viendrait de la cristallisation et de la modification de la composition des couches d'alumine au cours du vieillissement. Le deuxième phénomène serait lié à l'interdiffusion d'éléments du substrat et du réflecteur infrarouge en platine. Cette interdiffusion conduirait à l'altération de la couche de réflecteur infrarouge, qui perdrait ses propriétés de réflexion. C'est notamment le cas pour le substrat d'Inconel, où une diffusion de chrome et de nickel dans le réflecteur infrarouge et une diffusion du platine dans le substrat a été mise en évidence.

Cette dégradation des absorbeurs par diffusion pourrait être évitée en intercalant une ou plusieurs barrières de diffusion entre le substrat et le réflecteur infrarouge. Dans le cas de l'absorbeur avec un réflecteur en platine sur un substrat d'Inconel, il serait intéressant de faire croître une couche d'oxyde thermique stable sur l'Inconel. Le dépôt d'une couche d'alumine dense et stable sur ce substrat oxydé permettrait de limiter d'avantage la diffusion d'éléments du substrat. Une étude de la stabilité de ces barrières de diffusion serait nécessaire avant la réalisation de l'absorbeur.



## 5 Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail est de développer un absorbeur sélectif qui soit stable à 650°C sous air, dans l'optique d'augmenter la température de fonctionnement et le rendement des centrales CPS.

Les absorbeurs sélectifs à base de platine et d'alumine sont intéressants pour cette application en raison de la bonne stabilité intrinsèque en température de ces matériaux. Mais leur intégration dans un absorbeur stable à haute température pose problème. La stabilité de ces absorbeurs est compromise notamment par la dégradation du réflecteur infrarouge et par la diffusion d'éléments du substrat dans l'absorbeur. Pour tenter de mieux comprendre ces phénomènes de dégradation et d'améliorer la stabilité des absorbeurs, différents réflecteurs infrarouge (sans réflecteur, réflecteur en molybdène ou en platine) et différents substrats (acier, Inconel et silicium) ont été étudiés dans ce travail de thèse.

Dans un premier temps, un procédé d'élaboration de couches minces de platine et d'alumine par pulvérisation cathodique magnétron a été développé. Les couches unitaires déposées par ce procédé ont été étudiées avant de pouvoir être intégrées dans les absorbeurs multicouches. Des mesures optiques par spectrophotométrie ont permis de déterminer les indices optiques des couches. La morphologie et la microstructure des couches ont aussi été analysées. Enfin, l'impact du procédé de dépôt séquentiel sur les couches préexistantes a été étudié et s'est révélé négligeable.

Les indices optiques des couches unitaires ont ensuite été utilisés lors de l'optimisation des propriétés optiques des absorbeurs par simulation. Ces simulations ont permis d'optimiser le nombre de couches et les épaisseurs de chaque couche pour obtenir les meilleures valeurs d'absorption et d'émissivité pour chaque réflecteur infrarouge.

Les absorbeurs ont ensuite été réalisés à partir des épaisseurs données par la simulation. Des mesures optiques ont montré que ces absorbeurs présentent une bonne sélectivité optique, quel que soit le réflecteur infrarouge. La nature du substrat n'a pas d'influence sur les propriétés optiques juste après dépôt. Le meilleur résultat a été obtenu avec un réflecteur infrarouge en platine sur un substrat d'Inconel ( $\alpha = 95,1 \%$  et  $\varepsilon_{650} = 40,82 \%$ )

Les absorbeurs ont ensuite été soumis à des cycles de vieillissement de plus en plus longs à 650°C sous air. Après chaque cycle, des mesures optiques étaient réalisées pour étudier

l'évolution des propriétés optiques avec le vieillissement. Ces mesures ont montré que l'absorption et l'émissivité des absorbeurs sans réflecteur et avec un réflecteur en molybdène se dégradaient rapidement à 650°C (de  $\alpha = 95,1 \%$  à  $86,8 \%$  et  $\epsilon_{650} = 46,8 \%$  à  $69,2 \%$  après 10 h à 650°C). Dans le même temps, l'absorption de l'absorbeur avec un réflecteur en platine passe  $94 \%$  à  $92,4 \%$  et son émissivité passe de  $36, \%$  à  $33,3 \%$ .

Les cycles de vieillissement ont été poursuivis sur les absorbeurs avec un réflecteur en platine sur des substrats d'acier, d'Inconel et de silicium, jusqu'à un temps de vieillissement total de 300 h. L'analyse des absorbeurs au cours du vieillissement a montré l'apparition d'au moins deux mécanismes de dégradation distincts. Jusqu'à environ 50 h de vieillissement, la nature du substrat ne semble pas avoir d'influence sur la dégradation, qui serait uniquement liée à la structure multicouche. Des analyses TEM ont montré une cristallisation partielle des couches d'alumine après 300 h de vieillissement, qui pourrait être la cause de ces dégradations. Un deuxième mécanisme de dégradation intervient après 50 h et semble lié à la nature du substrat. Les analyses TEM et EDS ont montré une interdiffusion entre le platine du réflecteur infrarouge et certains éléments du substrat. Cela conduirait à une altération des propriétés du réflecteur dans l'infrarouge et expliquerait la forte augmentation de l'émissivité des absorbeurs au cours du vieillissement. Dans le cas de l'absorbeur sur substrat d'Inconel, du chrome a diffusé jusque dans la couche d'alumine en contact avec le réflecteur et altéré la composition de cette couche. Cette observation pourrait expliquer la diminution prononcée de l'absorption pour l'absorbeur sur Inconel.

Pour augmenter la stabilité en température des absorbeurs, il est donc nécessaire de contrer ces deux mécanismes de vieillissement. L'effet de la cristallisation des couches d'alumine pourrait être anticipé en utilisant les indices optiques de cette alumine cristallisée lors de l'optimisation des épaisseurs. Une autre solution pour éviter que les propriétés optiques n'évoluent avec le vieillissement serait de réaliser le multicouche avec de l'alumine cristallisée, mais les techniques de dépôt employées pour réaliser de l'alumine cristalline ne sont pas compatibles avec le dépôt de structures multicouches. Pour bloquer l'interdiffusion entre le platine du réflecteur et les éléments du substrat, l'ajout d'une ou plusieurs barrières de diffusion serait une solution. Dans le cas de l'absorbeur avec un réflecteur en platine sur un substrat d'Inconel, il serait intéressant de faire croître une couche d'oxyde thermique stable sur l'Inconel. Le dépôt d'une couche d'alumine dense et stable sur ce substrat oxydé permettrait de limiter d'avantage la diffusion d'éléments du substrat. Une étude de la stabilité de ces barrières de diffusion serait nécessaire avant la réalisation de l'absorbeur.

## Bibliographie

- [1] E. Delyannis, Historic background of desalination and renewable energies, *Sol. Energy*. 75 (2003) 357–366. doi:10.1016/j.solener.2003.08.002.
- [2] Schott, Produits de Schott, (n.d.). <http://www.schott.com/csp/french/schott-solar-ptr-70-receivers.html?so=france&lang=french> (accessed September 17, 2015).
- [3] C. Atkinson, C.L. Sansom, H.J. Almond, C.P. Shaw, Coatings for concentrating solar systems – A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 45 (2015) 113–122. doi:10.1016/j.rser.2015.01.015.
- [4] H. Müller-Steinhagen, F. Trieb, F. Trieb, Concentrating solar power: A review of the technology, *Ingenia Online*. (2004) 1–9. <http://www.ingenia.org.uk/ingenia/issues/issue18/Muller%E2%80%93Steinhagen.pdf>.
- [5] S. a. Kalogirou, Solar thermal collectors and applications, *Prog. Energy Combust. Sci.* 30 (2004) 231–295. doi:10.1016/j.pecs.2004.02.001.
- [6] M.T. Dunham, B.D. Iverson, High-efficiency thermodynamic power cycles for concentrated solar power systems, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 30 (2014) 758–770. doi:10.1016/j.rser.2013.11.010.
- [7] L. Lavoisier, Premier essai de grand verre ardent, *Mémoire Académie Sci.* (1782).
- [8] A.B. Mouchot, (La) Chaleur solaire et ses applications industrielles, 1869.
- [9] K. Butti, J. Perlin, A golden thread: 2500 years of solar architecture and technology, Cheshire Books, 1980. doi:10.1016/0301-4215(81)90191-9.
- [10] M. Romero, J. González-Aguilar, Solar thermal CSP technology, *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* 3 (2014) 42–59. doi:10.1002/wene.79.
- [11] A. Steinfeld, R. Palumbo, Solar Thermochemical Process Technology, *Encycl. Phys. Sci. Technol.* 15 (2001) 237–256. doi:10.1016/B0-12-227410-5/00698-0.
- [12] C. a Arancibia-Bulnes, C. a Estrada, J.C. Ruiz-Suárez, Solar absorptance and thermal emittance of cermets with large particles, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 33 (2000) 2489–2496. doi:10.1088/0022-3727/33/19/320.
- [13] P. Atkins, Chaleur et désordre, le deuxième principe de la thermodynamique, Belin, 1987.
- [14] J. Gary, CSP & The SunShot Initiative, in: DOE-CSP Ind. Meet., 2011: p. 12. [http://www1.eere.energy.gov/solar/pdfs/csp\\_sunshot\\_2011march\\_gary.pdf](http://www1.eere.energy.gov/solar/pdfs/csp_sunshot_2011march_gary.pdf).
- [15] IRENA, Renewable Energy Cost Analysis - Concentrating Solar Power, 2012. doi:10.1063/1.2993731.
- [16] O. Chernin, C. Hildebrandt, A. Georg, T. Kroyer, W. Graf, High Temperature Radition-Selective Coating and Related Apparatus, US 2014/0261390, 2014.

- [17] C. Kennedy, Review of mid-to high-temperature solar selective absorber materials, NREL Tech. Rep. (2002) 1–58.  
<http://large.stanford.edu/publications/power/references/troughnet/solarfield/docs/31267.pdf> (accessed September 24, 2013).
- [18] A. Karoro, Z.Y. Nuru, L. Kotsedi, K. Bouziane, B.M. Mothudi, M. Maaza, Laser nanostructured Co nanocylinders-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermet for enhanced & flexible solar selective absorbers applications, *Appl. Surf. Sci.* 347 (2015) 679–684.  
doi:10.1016/j.apsusc.2015.04.098.
- [19] W. Bogaerts, C. Lampert, Review Materials for photothermal solar energy conversion, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 2847.
- [20] E. Vazsonyi, K. De Clercq, R. Einhaus, E. Van Kerschaver, K. Said, J. Poortmans, et al., Improved anisotropic etching process for industrial texturing of silicon solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 57 (1999) 179–188. doi:10.1016/S0927-0248(98)00180-9.
- [21] A. Gombert, W. Glaubitt, K. Rose, J. Dreibholz, B. Bläsi, A. Heinzl, et al., Subwavelength-structured antireflective surfaces on glass, *Thin Solid Films.* 351 (1999) 73–78.  
doi:10.1016/S0040-6090(98)01780-5.
- [22] E. Rephaeli, S. Fan, Tungsten black absorber for solar light with wide angular operation range, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 64–67. doi:10.1063/1.2936997.
- [23] N.P. Sergeant, M. Agrawal, P. Peumans, High performance solar-selective absorbers using coated sub-wavelength gratings, *Opt. Express.* 18 (2010) 5525–5540.  
doi:10.1364/OE.18.005525.
- [24] H. Sai, H. Yugami, Y. Akiyama, Y. Kanamori, K. Hane, Spectral control of thermal emission by periodic microstructured surfaces in the near-infrared region, *J. Opt. Soc. Am. A. Opt. Image Sci. Vis.* 18 (2001) 1471–1476. doi:10.1364/JOSAA.18.001471.
- [25] H. Sai, H. Yugami, Y. Kanamori, K. Hane, Spectrally Selective Thermal Radiators and Absorbers With Periodic Microstructured Surface for High-Temperature Applications, *Microscale Thermophys. Eng.* 7 (2003) 101–115. doi:10.1080/10893950390203305.
- [26] H. Sai, H. Yugami, Y. Kanamori, K. Hane, Solar selective absorbers based on two-dimensional W surface gratings with submicron periods for high-temperature photothermal conversion, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 79 (2003) 35–49.  
doi:10.1016/S0927-0248(02)00364-1.
- [27] H.. Craighead, R.. Howard, J.. Sweeney, Graded-index Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite solar absorbers, *Appl. Phys. Lett.* 39 (1981) 29–31.
- [28] H.G. Craighead, R.E. Howard, D.M. Tennant, Textured thin-film Si solar selective absorbers using reactive ion etching, *Appl. Phys. Lett.* 37 (1980) 653. doi:10.1063/1.92015.
- [29] H.C. Barshilia, S. John, V. Mahajan, Nanometric multi-scale rough, transparent and anti-reflective ZnO superhydrophobic coatings on high temperature solar absorber surfaces, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 107 (2012) 219–224. doi:10.1016/j.solmat.2012.06.031.
- [30] R.E. Peterson, Thin film coatings in solar–thermal power systems, *J. Vac. Sci. Technol.* 12 (1975) 174. doi:10.1116/1.568749.

- [31] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, K.S. Rajam, A. Biswas, Structure and optical properties of pulsed sputter deposited  $\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  solar selective coatings, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 023507. doi:10.1063/1.2831364.
- [32] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, G. Vignesh, K.S. Rajam, A. Biswas, Optical properties and thermal stability of pulsed-sputter-deposited  $\text{Al}_x\text{O}_y/\text{Al}/\text{Al}_x\text{O}_y$  multilayer absorber coatings, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009) 315–323. doi:10.1016/j.solmat.2008.11.005.
- [33] J. Thornton, J. Lamb, Thermal stability studies of sputter-deposited multilayer selective absorber coatings, *Thin Solid Films.* 96 (1982) 175–183.
- [34] Z.Y. Nuru, C.J. Arendse, T.F.G. Muller, M. Maaza, Structural and optical properties of  $\text{Al}_x\text{O}_y/\text{Pt}/\text{Al}_x\text{O}_y$  multilayer absorber, *Mater. Sci. Eng. B.* 177 (2012) 1194–1199. doi:10.1016/j.mseb.2012.05.028.
- [35] Z.Y. Nuru, C.J. Arendse, S. Khamlich, M. Maaza, Optimization of  $\text{Al}_x\text{O}_y/\text{Pt}/\text{Al}_x\text{O}_y$  multilayer spectrally selective coatings for solar-thermal applications, *Vacuum.* 86 (2012) 2129–2135. doi:10.1016/j.vacuum.2012.06.012.
- [36] J. Schön, G. Binder, E. Bucher, Performance and Stability of Some New High-temperature Selective Absorber Systems Based On Metal-Dielectric Multilayers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 33 (1994).
- [37] Z.Y. Nuru, M. Msimanga, C.J. Arendse, M. Maaza, Heavy ion elastic recoil detection analysis of  $\text{Al}_x\text{O}_y/\text{Pt}/\text{Al}_x\text{O}_y$  multilayer selective solar absorber, *Appl. Surf. Sci.* 298 (2014) 176–181. doi:10.1016/j.apsusc.2014.01.156.
- [38] Z.Y. Nuru, C.J. Arendse, T.F. Muller, S. Khamlich, M. Maaza, Thermal stability of electron beam evaporated  $\text{Al}_x\text{O}_y/\text{Pt}/\text{Al}_x\text{O}_y$  multilayer solar absorber coatings, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 120 (2014) 473–480. doi:10.1016/j.solmat.2013.09.027.
- [39] X. Wang, H. Li, X. Yu, X. Shi, J. Liu, High-performance solution-processed plasmonic Ni nanochain- $\text{Al}_2\text{O}_3$  selective solar thermal absorbers, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 1–6. doi:10.1063/1.4766730.
- [40] T. Boström, G. Westin, E. Wäckelgård, Optimization of a solution-chemically derived solar absorbing spectrally selective surface, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 91 (2007) 38–43. doi:10.1016/j.solmat.2006.07.002.
- [41] H.G. Craighead, R.A. Buhrman, Optical properties of selectively absorbing metal insulator composite films, *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (1978) 269. doi:10.1116/1.569568.
- [42] S. Zhao, E. Wäckelgård, Optimization of solar absorbing three-layer coatings, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 243–261. doi:10.1016/j.solmat.2005.03.009.
- [43] Q.-C. Zhang, Direct current magnetron sputtered  $\text{W}-\text{AlN}$  cermet solar absorber films, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 15 (1997) 2842. doi:10.1116/1.580837.
- [44] A. Antonaia, A. Castaldo, M.L. Addonizio, S. Esposito, Stability of  $\text{W}-\text{Al}_2\text{O}_3$  cermet based solar coating for receiver tube operating at high temperature, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94 (2010) 1604–1611. doi:10.1016/j.solmat.2010.04.080.



- [45] X.K. Du, C. Wang, T.M. Wang, B.L. Chen, L. Zhou, N. Ru, Magnetron Sputtering High Temperature Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cermet Solar Selective Coatings, *Mater. Sci. Forum.* 546-549 (2007) 1773–1776. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.546-549.1773.
- [46] X. Du, C. Wang, T. Wang, L. Zhou, B. Chen, N. Ru, Microstructure and spectral selectivity of Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solar selective absorbing coatings after annealing, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 3971–3977. doi:10.1016/j.tsf.2007.07.193.
- [47] J. Cheng, C. Wang, W. Wang, X. Du, Y. Liu, Y. Xue, et al., Improvement of thermal stability in the solar selective absorbing Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 109 (2013) 204–208. doi:10.1016/j.solmat.2012.11.010.
- [48] Q. Zhang, Y. Yin, D.R. Mills, High efficiency Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermet selective surfaces for high-temperature application, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 40 (1996) 43–53. doi:10.1016/0927-0248(95)00078-X.
- [49] H.C. Barshilia, P. Kumar, K.S. Rajam, a. Biswas, Structure and optical properties of AgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocermet solar selective coatings prepared using unbalanced magnetron sputtering, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 1707–1715. doi:10.1016/j.solmat.2011.01.034.
- [50] C. Sella, A. Kaba, S. Berthier, J. Lafait, Low cost selective absorber based on a Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermet film, *Sol. Energy Mater.* 16 (1987) 143–154. doi:10.1016/0165-1633(87)90015-3.
- [51] J. Barriga, U. Ruiz-De-Gopegui, J. Goikoetxea, B. Coto, H. Cachafeiro, Selective coatings for new concepts of parabolic trough collectors, *Energy Procedia.* 49 (2013) 30–39. doi:10.1016/j.egypro.2014.03.004.
- [52] J. Thornton, J. Lamb, Sputter-Deposited Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cermet Selective Absorber Coatings, *Sol. Energy Mater.* 9 (1984) 415–431.
- [53] J. Thornton, J. Lamb, Developpement of Sputter-Deposited Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Selective Absorber Coatings, *J. Sol. Energy Eng.* 109 (1987) 241.
- [54] M. Maaza, O. Nemraoui, C. Sella, J. Lafait, A. Gibaud, V. Prischedda, Thermal morphological evolution of platinum nanoparticles in Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano composites, *Phys. Lett. A.* 344 (2005) 57–63.
- [55] M. Maaza, B.D. Ngom, Z.Y. Nuru, S. Khamlich, Surface-Interface Investigation and Stability of Cermet-Based Solar Absorbers by Grazing Angle X-Rays Reflectometry: Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Case, *Arab. J. Sci. Eng.* 39 (2014) 5825–5846. doi:10.1007/s13369-014-1110-y.
- [56] J. Lafait, S. Berthier, C. Sella, T.K. Vien, Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Selective Absorber Coatings for Photothermal Conversion up to 600°C, *Vacuum.* 36 (1986) 125–127.
- [57] T.S. Sathiaraj, R. Thangaraj, H. Al Sharbaty, M. Bhatnagar, O.P. Agnihotri, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selective cermet coatings for photothermal conversion up to 500°C, *Thin Solid Films.* 190 (1990) 241–254. doi:10.1016/0040-6090(89)90914-0.
- [58] M. Lanxner, Z. Elgat, Solar selective absorber coating for high service temperatures, produced by plasma sputtering, in: *Conf. Opt. Mater. Technol. Energy Efficiency Sol. Energy Convers.*, 1990: pp. 240–249. doi:10.1117/12.20448.

- 
- [59] A. Berghaus, A. Djahanbakhsh, L.K. Thomas, Characterization of CVD - tungsten - alumina cermet for high - temperature selective absorbers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 54 (1998) 19.
  - [60] P.R.C. Goard, Application of hemispherical surface pyrometers to the measurement of the emissivity of platinum (a low-emissivity material), *J. Sci. Instrum.* 43 (1966) 256–258. doi:10.1088/0950-7671/43/4/312.
  - [61] H.G. Craighead, R. Bartynsky, R.A. Buhrman, L. Wojcik, A.J. Sievers, Metal/insulator composite selective absorbers, *Sol. Energy Mater.* 1 (1979) 105–124. doi:10.1016/0165-1633(79)90061-3.
  - [62] A. Morales, J.I. Ajona, Durability, performance and scalability of sol-gel front surface mirrors and selective absorbers, *J. Phys. IV.* 9 (1999) 513–518. doi:10.1051/jp4:1999381.
  - [63] J.C.C. Fan, P.M. Zavracky, Selective black absorbers using MgO/Au cermet films, *Appl. Phys. Lett.* 29 (1976) 478. doi:10.1063/1.89128.
  - [64] M. Farooq, A.A. Green, M.G. Hutchins, Simplified composite multilayer selective solar absorber surfaces: a comparison of V:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni:SiO<sub>2</sub> coatings, in: *Toward a Renew. Futur. Silver Jubil. Conf.*, 1999: p. 297.
  - [65] M. Farooq, A.A. Green, M.G. Hutchins, High performance sputtered Ni:SiO<sub>2</sub> composite solar absorber surfaces, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 54 (1998) 67–73. doi:10.1016/S0927-0248(97)00265-1.
  - [66] M. Djahanbakhsh, J. Eldring, B. Kluge, L.K. Thomas, Ageing of solar selective Cr - SiO<sub>2</sub> absorbers, *SPIE.* 2255 (1994).
  - [67] Z. Nuru, S. Khamlich, K. Roro, T. Muller, Microstructure and spectral selectivity of Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocoatings for high temperature applications, *Condens. Matter Mater. Sci.* (2011) 262–266. <http://researchspace.csir.co.za/dspace/handle/10204/5703> (accessed September 18, 2013).
  - [68] Z. Nuru, C. Arendse, R. Nemutudi, Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocoatings for high temperature concentrated solar thermal power applications, *Phys. B.* 407 (2012) 1634–1637. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452611009951> (accessed September 16, 2013).
  - [69] Q. Zhang, Solar selective coatings for solar thermal electricity, *Aust. New Zeal. Physist.* 35 (1998) 16.
  - [70] Q.-C. Zhang, Direct current magnetron sputtered W-AlN cermet solar absorber films, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 15 (1997) 2842. doi:10.1116/1.580837.
  - [71] A. Donnadieu, B.O. Seraphin, Optical performance of absorber-reflector combinations for photothermal solar energy conversion, *J. Opt. Soc. Am.* 68 (1978) 292. doi:10.1364/JOSA.68.000292.
  - [72] G.L. Harding, M.R. Lake, Sputter etched metal solar selective absorbing surfaces for high temperature thermal collectors, *Sol. Energy Mater.* 5 (1981) 445–464. doi:10.1016/0165-1633(81)90079-4.

- [73] R.T. Kivaisi, L. Stensland, Spectral selectivity of nickel and chromium rough surfaces, *Appl. Phys. A Solids Surfaces*. 27 (1982) 233–238. doi:10.1007/BF00619084.
- [74] J.J. Cuomo, J.F. Ziegler, J.M. Woodall, A new concept for solar energy thermal conversion, *Appl. Phys. Lett.* 26 (1975) 557. doi:10.1063/1.87990.
- [75] O.A. Panchenko, A.A. Goncharov, B. V. Stetsenko, Selective Absorber Systems based on Sn, Cr oxides, and Al nitride, in: *Coat. Glas. High-Performance Coatings Transparent Syst. Large-Area And/or High-Volume Appl.*, 1999: p. 287.
- [76] O.A. Panchenko, A.A. Goncharov, B. V. Stetsenko, The spectral selective absorber layers created by the dc reactive magnetron sputtering, in: *Ukr. Conf. Plasma Phys. Control. Fusion*, 1999: pp. 235–255.
- [77] J.C. Williams, R. Farrauto, Thin Film Solar Energy Collector, US 4321300, 1982.
- [78] Aykan, Thin Film Solar Energy Collector, US4416916 A, 1983.
- [79] C. Jefferson, Stabilization of Solar Films against Hi Temperature Deactivation, US 4437455, 1984.
- [80] P.M. Martin, J.W. Johnston, W.D. Bennett, Multilayer Coatings and Optical Materials for Tuned Infrared Emittance and Thermal Control, *MRS Proc.* 555 (1998) 3. doi:10.1557/PROC-555-3.
- [81] R. Blickensderfer, D. Deardorff, R. Lincoln, Spectrally selective solar absorbers, US4098956 A, 1978.
- [82] N. Selvakumar, H.C. Barshilia, K.S. Rajam, A. Biswas, Structure, optical properties and thermal stability of pulsed sputter deposited high temperature HfO<sub>x</sub>/Mo/HfO<sub>2</sub> solar selective absorbers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 94 (2010) 1412–1420. doi:10.1016/j.solmat.2010.04.073.
- [83] M. Lazarov, Material Consisting of Chemical Compounds, Comprising a Metal from Group IV a of the Periodic System, Nitrogen and Oxygen, and Process for its Preparation, US 5670248, 1997.
- [84] G.B. Smith, P.D. Swift, A. Bendavid, TiN[sub x] films with metallic behavior at high N/Ti ratios for better solar control windows, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 630. doi:10.1063/1.124463.
- [85] A. Schüler, V. Thommen, P. Reimann, P. Oelhafen, G. Francz, T. Zehnder, et al., Structural and optical properties of titanium aluminum nitride films (Ti[sub 1-x]Al[sub x]N), *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 19 (2001) 922. doi:10.1116/1.1359532.
- [86] A. MacLeod, Thin-film Optical Filters, Institute of Physics Publishing, London, 2001. doi:10.1080/716099696.
- [87] A. V Tikhonravov, M.K. Trubetskov, G.W. Debell, Application of the needle optimization technique to the design of optical coatings, *Appl. Opt.* 35 (1996) 5493–5508. doi:10.1364/AO.35.005493.

- [88] D. Glocker, Handbook of thin film process technology, 1995. doi:10.1016/0042-207X(96)80014-5.
- [89] J. Andersson, Controlling the formation and stability of alumina phases, Linköping, 2005. <http://hj.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2:20988> (accessed December 6, 2013).
- [90] A. Zairi, Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : propriétés mécaniques et tribologiques, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, 2013.
- [91] B.A. Movchan, A. V Demchishin, Study of the Structure and Properties of Thick Vacuum Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminium Oxide and Zirconium Dioxide, Fiz Met. I Met. 28 (1969) 653–660. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0014612979&partnerID=tZ0tx3y1>.
- [92] J.A. Thornton, The microstructure of sputter-deposited coatings, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 4 (1986) 3059. doi:10.1116/1.573628.
- [93] J.A. Thornton, Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings, J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975) 830. doi:10.1116/1.568682.
- [94] S. Schiller, U. Heisig, C. Korndörfer, G. Beister, J. Reschke, K. Steinfeld, et al., Reactive d.c. high-rate sputtering as production technology, Surf. Coatings Technol. 33 (1987) 405–423. doi:10.1016/0257-8972(87)90206-4.
- [95] K. Koski, J. Hölsä, P. Juliet, Voltage controlled reactive sputtering process for aluminium oxide thin films, Thin Solid Films. 326 (1998) 189–193. doi:10.1016/S0040-6090(98)00546-X.
- [96] K. Koski, J. Hölsä, P. Juliet, Deposition of aluminium oxide thin films by reactive magnetron sputtering, Surf. Coatings Technol. 116-119 (1999) 716–720. doi:10.1016/S0257-8972(99)00087-0.
- [97] A. Billard, F. Perry, Pulvérisation cathodique magnétron, Tech. l'Ingénieur. (2005).
- [98] P. Dhez, Caractérisation des surfaces et des matériaux stratifiés par rayons X, Tech. l'Ingénieur. (1989).
- [99] M. Karlik, B. Jouffrey, Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET): Microscope, échantillons et diffraction, Tech. L'ingénieur. (2008). <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=20554346>.
- [100] J.-P. Laude, P. Chapon, Spectrométrie de décharge luminescente ( GDOS et GDMS ), Tech. L'ingénieur. (2006). <https://vpnssl.emse.fr/base-documentaire/ti630-techniques-d-analyse/download/p2715/,DanaInfo=www.techniques-ingenieur.fr+spectrometrie-de-decharge-luminescente-gdos-et-gdms.html?execution=e1s1>.
- [101] V. Edlmayr, M. Moser, C. Walter, C. Mitterer, Thermal stability of sputtered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings, Surf. Coatings Technol. 204 (2010) 1576–1581.

- [102] M. Sridharan, M. Sillassen, J. Bøttiger, J. Chevallier, H. Birkedal, Pulsed DC magnetron sputtered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films and their hardness, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2007) 920–924. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.05.061.
- [103] F. Fietzke, K. Goedicke, W. Hempel, The deposition of hard crystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers by means of bipolar pulsed magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 86 (1996) 657–663. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897296030757> (accessed December 9, 2013).
- [104] X. Zhang, J. Zhu, L. Zhang, K. Kishimoto, Crystallization of alumina films deposited by reactive magnetron sputtering with resputtering technique at low temperature, *Surf. Coatings ....* (2012) 393–396. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025789721200480X> (accessed December 4, 2013).
- [105] P. Nayar, A. Khanna, D. Kabiraj, S.R. Abhilash, B.D. Beake, Y. Losset, et al., Structural, optical and mechanical properties of amorphous and crystalline alumina thin films, *Thin Solid Films.* 568 (2014) 19–24. doi:10.1016/j.tsf.2014.07.053.
- [106] J. Wang, Y.-H. Yu, S. Lee, Y.-W. Chung, Tribological and optical properties of crystalline and amorphous alumina thin films grown by low-temperature reactive magnetron sputter-deposition, *Surf. Coatings Technol.* 146-147 (2001) 189–194. doi:10.1016/S0257-8972(01)01387-1.
- [107] P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, J.P. Rozenbaum, a. L. Thomann, P. Brault, Nucleation and initial growth of platinum islands by plasma sputter deposition, *Surf. Coatings Technol.* 151-152 (2002) 122–127. doi:10.1016/S0257-8972(01)01604-8.
- [108] L. Baker, a. S. Cavanagh, D. Seghete, S.M. George, a. J.M. MacKus, W.M.M. Kessels, et al., Nucleation and growth of Pt atomic layer deposition on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates using (methylcyclopentadienyl)-trimethyl platinum and O<sub>2</sub> plasma, *J. Appl. Phys.* 109 (2011). doi:10.1063/1.3555091.
- [109] J. Drobek, R.C. Sun, T.C. Tisone, Interdiffusion and compound formation in thin films of Pd or Pt on Si single crystals, *Phys. Status Solidi.* 8 (1971) 243. doi:10.1016/0042-207X(72)90709-9.
- [110] J.M. Poate, T.C. Tisone, Kinetics and mechanism of platinum silicide formation on silicon, *Appl. Phys. Lett.* 24 (1974) 391. doi:10.1063/1.1655230.
- [111] G. Majni, M. Costato, F. Panini, G. Celotti, Thin film compounds in planar Pt Si reaction, *J. Phys. Chem. Solids.* 46 (1985) 631–641.
- [112] Fine Tubes, Fine Tubes, (2015). <http://www.finetubes.co.uk/products/specialist-tube-materials/stainless-steel-tubes/alloys-316-316l-uns-s31600-uns-s31603-werkstoff-nr.-1.4401/> (accessed September 25, 2015).
- [113] Special Metals, Special Metals, (2015). <http://www.specialmetals.com/assets/documents/alloys/inconel/inconel-alloy-625.pdf> (accessed September 25, 2015).
- [114] N. Miyata, S. Akiyoshi, Preparation and electrochromic properties of rf-sputtered molybdenum oxide films, *J. Appl. Phys.* 58 (1985) 1651–1655. doi:10.1063/1.336307.

- [115] M. Middlemas, *Fabrication, Strength and Oxidation of Molybdenum-silicon-boron Alloys from Reaction Synthesis*, Georgia Institute of Technology, 2009.  
[https://books.google.fr/books?id=9QJbfsP\\_Rr0C&printsec=frontcover&hl=fr#v=onepage&q&f=false](https://books.google.fr/books?id=9QJbfsP_Rr0C&printsec=frontcover&hl=fr#v=onepage&q&f=false).
- [116] G. Fourcaudot, M. Gourmala, J. Mercier, Vapor Phase Transport and Crystal Growth of Molybdenum Trioxide and Molybdenum Ditelluride, *J. Cryst. Growth*. 46 (1979) 132–135. doi:10.1016/0022-0248(79)90120-9.
- [117] I. Usov, P. Arendt, L. Stan, R. DePaula, H. Wang, S. Foltyn, et al., Characteristics of Alumina Diffusion Barrier Films on Hastelloy, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 1175–1180. doi:10.1557/JMR.2004.0152.
- [118] N. Selvakumar, N.T. Manikandanath, a. Biswas, H.C. Barshilia, Design and fabrication of highly thermally stable HfMoN/HfON/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tandem absorber for solar thermal power generation applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 102 (2012) 86–92. doi:10.1016/j.solmat.2012.03.021.
- [119] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, K.S. Rajam, D. V. Sridhara Rao, K. Muraleedharan, A. Biswas, TiAlNTiAlONSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tandem absorber for high temperature solar selective applications, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 191909. doi:10.1063/1.2387897.
- [120] Y. Liu, C. Wang, Y. Xue, The spectral properties and thermal stability of NbTiON solar selective absorbing coating, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 96 (2012) 131–136. doi:10.1016/j.solmat.2011.09.034.



## Liste des Figures :

Figure 1.1 Schéma général du fonctionnement d'une centrale CSP. Source : DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt). .....	6
Figure 1.2 Schéma du principe de fonctionnement d'un absorbeur tubulaire.....	7
Figure 1.3 Performances spectrales d'un absorbeur idéal pour une température de 650°C.....	8
Figure 1.4 Évolution du rendement en fonction de la température pour différents facteurs de concentration (a) et évolution de l'émissivité en fonction de la température (b).....	11
Figure 1.5 Évolution de la température optimale (a) et du rendement maximum (b) en fonction du facteur de concentration.....	12
Figure 1.6 Photographie de collecteurs à miroirs cylindro-paraboliques. Source : Schott.....	13
Figure 1.7 Photographie d'un réflecteur de Fresnel linéaire. Crédit : DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt). .....	14
Figure 1.8 Photographie d'une centrale à tour. Source : Abengoa. ....	15
Figure 1.9 Photographie de six Stirling dish. Crédit : Wolfgang Reinalter. ....	16
Figure 1.10 Schéma récapitulatif des principaux types d'absorbeurs sélectifs [17]. ....	17
Figure 1.11 Principe de l'absorption sélective par une surface texturée [19]. ....	18
Figure 1.12 Stabilité thermique pour les différents échantillons de Thornton <i>et al.</i> [33].....	20
Figure 1.13 Graphiques présentant l'évolution en fonction de la température du diamètre moyen (a) et de la dispersion en taille (b) de particules de platine dans une matrice d'alumine [54].....	23
Figure 2.1 Réflexion et transmission d'une onde plane à une interface plane [86]. ....	31
Figure 2.2 Convention définissant la direction positive des vecteurs électrique et magnétique [86].....	32
Figure 2.3 Schéma d'un réacteur de pulvérisation. ....	35
Figure 2.4 Interactions des atomes incidents à la surface du substrat [88].....	36
Figure 2.5 Influence de la température du substrat et de la pression d'argon sur la microstructure de films métalliques obtenus par pulvérisation [93].....	37
Figure 2.6 Schéma de principe d'une cible équipée d'un système magnétron.....	38
Figure 2.7 Cycle d'hystérésis observé lors d'une pulvérisation réactive [96].....	39



Figure 2.8 Principe de neutralisation des charges à la surface de la cible par application d'un courant pulsé [97].....	40
Figure 2.9 Photographie du réacteur de dépôt montrant la position relative des cibles et du porte-échantillon.....	41
Figure 2.10 Schéma des différents rayonnements émis dans un TEM [99]. ....	42
Figure 2.11 Image en microscopie optique d'une lame TEM amincie par polissage tripode.....	43
Figure 2.12 Schéma de principe de la GDS [100].....	44
Figure 2.13 Schéma de fonctionnement du module sphère intégrante du spectrophotomètre UV-visible (Source : Perkin-Elmer).....	46
Figure 2.14 Photographies des deux spectrophotomètres employés dans cette étude : visible à gauche et infrarouge à droite.....	47
Figure 2.15 Spectre solaire AM 1.5, spectre d'émissivité du corps noir à 650°C et spectre de réflectivité mesuré sur un absorbeur avec réflecteur infrarouge en platine.....	48
Figure 2.16 Photographie du four Nabertherm utilisé pour les vieillissements à 650°C. ....	49
Figure 3.1 Courbe d'empoisonnement pour la cible d'aluminium, montrant l'évolution de la tension en fonction du débit d'oxygène.....	52
Figure 3.2 Loi d'indice de l'alumine obtenue et de l'alumine de référence présente dans la base de données du logiciel.....	53
Figure 3.3 Lois d'indices d'une alumine cristallisée et d'une alumine amorphe [105]. ....	54
Figure 3.4 Diagrammes de diffraction d'un dépôt de 500 nm d'alumine sur verre avant (courbe rouge) et après (courbe noire) vieillissement de 10h à 650°C sous air.....	55
Figure 3.5 Spectres de transmission et de réflectivité pour un échantillon de 500 nm d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vieilli pendant 10h à 650°C.....	55
Figure 3.6 Spectres de réflectivité d'une couche de platine pour différents angles d'incidence. ..	57
Figure 3.7 Loi d'indice de référence du platine.....	58
Figure 3.8 Schémas des structures platine-alumine utilisées pour la caractérisation des couches de platine.....	58
Figure 3.9 Images en vue de surface au TEM et en EDS d'une couche de platine de 2 nm (a et c) et 5 nm (b et d) sur une couche d'alumine.....	60

Figure 3.10 Images TEM en coupe d'une couche de platine de 10 nm entre deux couches d'alumine.....	61
Figure 3.11 Comparaison des images TEM obtenues avant (gauche) et après (droite) vieillissement (10 h à 650°C sous air) sur une couche de platine entre deux couches d'alumine. ....	62
Figure 3.12 Cartographies EDS d'une couche de platine entre deux couches d'alumine après vieillissement pendant 10 h à 650°C sous air. ....	63
Figure 3.13 Spectres de réflectivité d'une couche de platine sur une couche d'alumine (a) et d'une couche de platine entre deux couches d'alumine (b) avant et après vieillissement. ....	64
Figure 3.14 Profils d'analyses GDS sur une couche de platine entre deux couches d'alumine, avant (a) et après (b) vieillissement (10 h à 650°C sous air). ....	65
Figure 4.1 Schéma d'un exemple de structures étudiées. ....	68
Figure 4.2 Spectre solaire AM 1.5 et émissivité du corps noir à 300 et 650°C.....	69
Figure 4.3 Représentation graphique des deux cibles étudiées. ....	69
Figure 4.4 Spectres de réflectivité obtenus par simulation d'un absorbeur avec un réflecteur en platine sur silicium, pour différents nombres de couches de platine (réflecteur non inclus). ....	71
Figure 4.5 Valeurs d'absorption, d'émissivité et de rendement optique en fonction du nombre de couches de platine. ....	72
Figure 4.6 Schéma de la structure étudiée par la suite. ....	73
Figure 4.7 Spectres de réflectivité pour un absorbeur avec un réflecteur en platine, sur un substrat d'acier, d'Inconel et de silicium.....	77
Figure 4.8 Image TEM en coupe l'absorbeur avec un réflecteur en platine sur Inconel. ....	78
Figure 4.9 Image TEM des trois couches minces de platine.....	79
Figure 4.10 Image TEM de la couche de platine du milieu, avec en encart la figure de diffraction obtenue dans la zone encadrée. ....	81
Figure 4.11 Valeurs d'absorption et d'émissivité après 5 min et 10 h de vieillissement pour les trois types de réflecteurs infrarouge, sur acier. ....	82
Figure 4.12 Évolution des spectres de réflectivité au cours du vieillissement pour les trois types d'absorbeurs sur un substrat d'acier. ....	83
Figure 4.13 Spectres de réflectivité après 10 h (a), 50 h (b) et 150 h (c) de vieillissement à 650°C pour les absorbeurs avec un réflecteur en platine.....	85

Figure 4.14 Évolution de l'absorption et de l'émissivité des réflecteurs sur acier, Inconel et silicium au cours du vieillissement.....	86
Figure 4.15 Évolution de la réflectivité avec le temps de vieillissement pour les absorbeurs sur substrats d'Inconel et de silicium.....	87
Figure 4.16 Image TEM de l'absorbeur sur silicium après 300 h de vieillissement à 650°C.....	88
Figure 4.17 Image STEM (a) et cartographie EDS (b, c, d et e) d'un absorbeur avec réflecteur en platine sur silicium après 300 h de vieillissement à 650°C.....	88
Figure 4.18 Image TEM de la structure multicouche de l'absorbeur sur silicium après 300 h de vieillissement à 650°C.....	89
Figure 4.19 Image TEM de la couche de platine centrale, avec en encart les figures de diffraction des rayons X obtenues dans les zones marquées d'un rectangle.....	90
Figure 4.20 Images TEM d'un absorbeur sur Inconel avant (a) et après (b) vieillissement à 650°C pendant 300h.....	91
Figure 4.21 Profils de composition EDS de l'absorbeur sur Inconel avant et après vieillissement. .....	92
Figure 4.22 Schéma de la structure envisagée pour améliorer la stabilité thermique de l'absorbeur sur Inconel.....	95

## Liste des Tableaux

Tableau 1.I Tableau résumant les propriétés optiques et les performances en vieillissement de différents types d'absorbeurs.....	24
Tableau 3.I Paramètres utilisés pour le dépôt d'alumine.....	52
Tableau 3.II Paramètres utilisés pour le dépôt du platine.....	56
Tableau 3.III Temps de dépôt pour chaque épaisseur de platine visée. ....	59
Tableau 4.I Absorption, émissivité et rendement optique calculés à partir des simulations obtenues avec les cibles 1 et 2.....	70
Tableau 4.II Épaisseurs des couches obtenues par simulation pour chaque structure.....	72
Tableau 4.III Épaisseurs calculées en nanomètres des couches optimisées pour chaque type de réflecteur infrarouge sur un substrat de silicium.....	74
Tableau 4.IV Compositions indicatives de l'acier 316 L et de l'Inconel 625 en pourcentage massique.....	75
Tableau 4.V Temps de dépôt utilisés pour les trois types d'absorbeurs.....	75
Tableau 4.VI Absorption, émissivité et rendement optique calculés d'après les spectres de réflectivité obtenus par simulation et mesurés pour les trois types absorbeurs sur acier.....	76
Tableau 4.VII Épaisseurs mesurées et visées des différentes couches.....	80